

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVENTIBUS

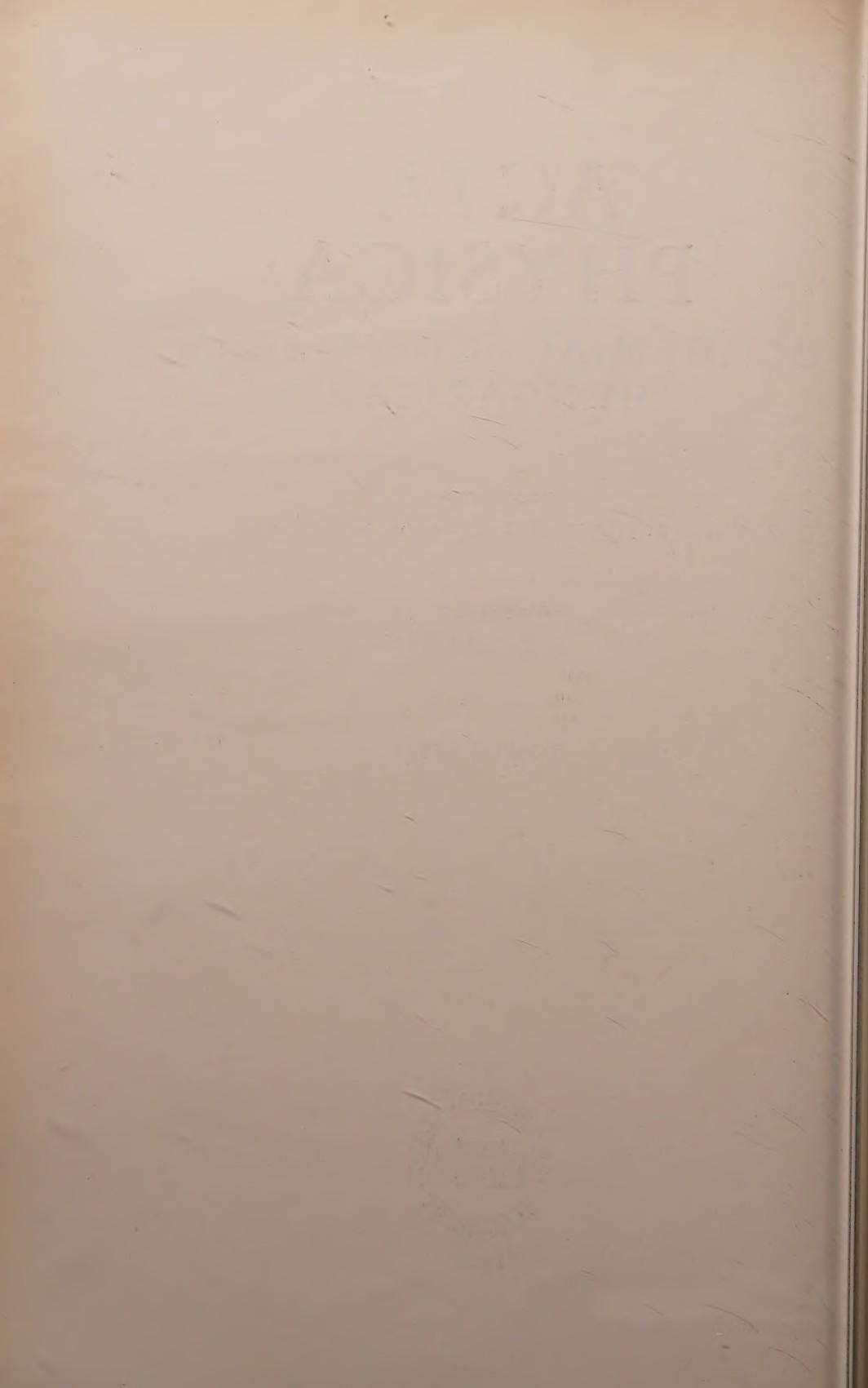
Z. GYULAY, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT
P. GOMBÁS

TOMUS VIII



1958



**HERRN PROFESSOR Z. GYULAI
ZUM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAG GEWIDMET**



Professor Dr. Z. Gyulai

ZUR ELEKTRONENLEITUNG IN KRISTALLEN OHNE METALLISCHE BINDUNG

Von

R. W. POHL

GÖTTINGEN

(Eingegangen 15. VI. 1957)

Optisch und thermisch ausgelöste Elektronenleitung tritt in allen zusatzfreien Kristallen ohne metallische Bindung auf, deren Raumerfüllung den Wert 0,5 überschreitet.

Im Jahre 1873 hat der englische Telegraphingenieur WILLOUGHBY ITH [1] die Tatsache veröffentlicht, dass eine Bestrahlung mit Licht die elektrische Leitfähigkeit des Selen vergrössert. 1876 haben W. G. ADAMS und E. DAY gefunden, dass im belichteten Selen eine Urspannung auftreten kann [2]. Seit 1885 ist die direkte Umwandlung von optischer Strahlungsenergie in elektrische Energie bekannt. C. E. FRITTS hat für Zweck Selenschichten mit durchsichtigen Metallelektroden versehen [3]. W. von SIEMENS hat in der Berliner Akademie auf die technische Bedeutung dieser Erkenntnisse hingewiesen [4].

Im Laufe der Zeit hat man viele andere Stoffe gefunden, die das gleiche enthalten zeigen wie Selen. Als Beispiele seien genannt Antimonit (Sb_2O_3) [5] und Polybdenit (MoS_2) [6]. Schliesslich ist es 1921 gelungen, ein all diesen Stoffen gemeinsames Merkmal anzugeben: Durch Belichtung kann man Ströme in den Kristallen erzeugen, deren optische Brechzahl n schon im Durchlässigkeitsbereich, also vor Beginn der Eigenabsorption, grösser als 2 ist [7]. Dieser Zusammenhang ist durch alle weiteren Beobachtungen ausnahmslos bestätigt worden. Die Tabelle gibt mit ihren beiden ersten Spalten einige typische Beispiele [8].

Was bedeutet die hohe Brechzahl in den genannten Spektralbereichen? Eine Antwort ist seit 1880 bekannt [9]:

Ein Stoff enthalte im Volumen V eine Anzahl n Moleküle, es sei also $= n/V$ seine Anzahldichte. Dann ist $1/N_v = V/n = v$ das Volumen, innerhalb dessen sich ein einzelnes Molekül aufhalten kann, also das für ein Molekül verfügbare Volumen. Es ist grösser als das Volumen v' eines einzelnen Moleküls. Der Quotient v'/v wird Raumerfüllung genannt. Es gilt

$$\frac{v'}{v} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (1)$$

Auch dieser unter dem Namen LORENTZ—LORENZ bekannten Gleichung sind in der Tabelle die Zahlen der dritten Spalte berechnet. Sie besagen, dass in

zusatzfreien Kristallen ohne metallische Bindung eine Elektronenleitung immer auftritt, wenn die Raumerfüllung $v'/v > 0,5$ ist. D. h. das Volumen v' eines Gitterbausteines muss im Mittel mehr als die Hälfte des für ihn im Gitter verfügbaren Raumes v erfüllen.

Tabelle I

Kristall	Langwellige Grenze der Eigenabsorption	Brechzahl im Durchlässigkeitsbereich	Raumerfüllung nach Gl(1)
AgCl	0,4 μ	2,05	0,52
Diamant ...	0,23 μ	2,4	0,62
ZnS	0,35 μ	2,4	0,62
AgBr	0,5 μ	2,3	0,59
TlBr	0,6 μ	2,3	0,59
Si	1,1 μ	3,4	0,78
Ge	1,7 μ	4,0	0,83
InSb.....	7,4 μ	4,1	0,84

Bleibt die Brechzahl im genannten Spektralbereich unter 2, die Raumerfüllung unter $1/2$, so genügt nicht mehr eine Lichtabsorption im Grundmaterial. Man muss dann in die Kristalle geeignete Zusätze einbauen, in Alkalihalogenidkristalle, deren Brechzahl $n \approx 1,5$ und deren Raumerfüllung $v'/v < 0,3$ ist, z. B. atomar disperses Alkalimetall. Es sind die »Farbzentren«, an deren Untersuchung sich Z. GYULAI mit wichtigen Arbeiten [10] beteiligt hat.

LITERATURVERZEICHNIS

1. WILLOUGHBY SMITH, Nature, **7**, 703, 1873.
2. W. G. ADAMS und R. E. DAY, Proc. Roy. Soc., **25**, 113, 1876.
3. C. E. FRITTS, Electr. Rev., **16**, 208, 1885.
4. W. VON SIEMENS, Berichte der Berliner Akademie, 147, 1885,
5. F. M. JAEGER, Zs. f. Kristallographie, **44**, 45, 1907.
6. W. W. COBLENTZ und H. KAHLER, Scientific Papers of the Bureau of Standards, Nr. 344, 1919.
7. B. GUDDEN und R. W. POHL, Phys. Z., **22**, 529, 1921, § 10; Naturwissenschaften, **11**, 341, 1923. Dort: »Bei $n > 3$ sehen wir Halbleiter, d. h. elektronisch leitende Stoffe mit negativen Temperaturkoeffizienten ihres Widerstandes. In diesem Falle scheinen schon die inneren Wärmevorgänge bei Zimmertemperatur die Weiterleitung der Elektronen in schwachen elektrischen Feldern zu ermöglichen.«
8. Entnommen der 16. Auflage meiner Elektrizitätslehre, Springer 1957.
9. Vgl. z. B. E. GEHRCKE, Handbuch der Optik, Leipzig J. A. Barth, 1926. Seite 159.
10. Z. GYULAI, Z. Phys., **31**, 296, 1925; **32**, 103, 1925; **33**, 251, 1925.

К ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ С НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

Р. В. ПОЛЬ

Р е з у м е

Во всех кристаллах с неметаллической связью и без примеси возникает электронная проводимость, вызванная оптическим и термическим возбуждением, если заполнение пространства в кристалле превосходит значение 0,5.

EINFLUSS DER PLASTISCHEN DEFORMATION BEI TIEFEN TEMPERATUREN AUF DIE SUPRALEITUNG DES GALLIUMS

Von

W. BUCKEL, R. HILSCH und G. v. MINNIGERODE

I. PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

(Eingegangen 20. VI. 1957)

Der Einfluß der plastischen Deformation auf die Supraleitung von Gallium wird untersucht und für die beiden Modifikationen des Galliums eine Erhöhung der Übergangstemperatur nach der Kaltverformung gefunden. Die Übergangstemperatur des normalen Galliumgitters von $1,07^\circ\text{K}$ kann durch plastische Deformation bei Heliumtemperaturen auf über $2,5^\circ\text{K}$ erhöht werden. Für eine zweite Galliummodifikation, die bei der abschreckenden Kondensation unterhalb von 60°K entsteht, wird eine Verschiebung der Sprungtemperatur von $6,5^\circ\text{K}$ auf über 10°K erhalten. Außerdem wird die Wirkung einiger Parameter auf dieses Verhalten des Galliums nach plastischer Deformation bei tiefen Temperaturen untersucht.

§ 1. Einleitung

Bei den Untersuchungen zur Supraleitung dünner Aufdampfschichten hat sich eine starke Abhängigkeit der Übergangstemperatur* der Supraleitung von dem kristallinen Aufbau und dem Störgrad der Schicht ergeben. Durch abschreckende Kondensation entstehen Metallschichten in einem sehr ungeordneten Zustand, an ihnen wird in den meisten Fällen eine beträchtliche Erhöhung der Sprungtemperatur beobachtet.

Zum Nachweis, daß wirklich die physikalischen Gitterfehler in den Aufdampfschichten die Erhöhung der Übergangstemperatur bewirken, ist versucht worden, diese Störungen auch durch plastische Deformation bei tiefen Temperaturen zu erzeugen. Für die Metalle Zinn [1], Indium und Thallium [2] ist bereits gezeigt worden, daß plastische Deformation bei tiefen Temperaturen in gleicher Weise wie die abschreckende Kondensation auf die Supraleitfähigkeit wirkt.

Die Versuche über den Einfluß der plastischen Deformation auf die Übergangstemperatur sollen in der vorliegenden Arbeit auf das Gallium ausgedehnt werden. Dieses Metall zeigt nämlich nach der abschreckenden Kondensation eine besonders auffallende Veränderung der Supraleitfähigkeit.

Das Widerstandsverhalten einer bei 4°K kondensierten Galliumschicht wird noch einmal in Fig. 1 schematisch dargestellt [3]. Es sind deutlich drei Bereiche zu unterscheiden. Bis etwa 20°K entsteht die Galliumschicht in einem

* Als Sprungtemperatur, Übergangstemperatur oder Sprungpunkt wird im folgenden die Temperatur bezeichnet, bei der $R/R_n = 1/2$ ist. R_n = Restwiderstand der Schicht vor Eintritt der Supraleitung.

sehr gestörten Zustand, der im Elektronenbeugungsbild [4] nur noch wenige sehr breite Ringe zeigt. Die Übergangstemperatur in diesem Zustand beträgt $8,5^{\circ}\text{K}$. Zwischen 20°K und 70°K wird ein neues, in seiner Struktur noch unbekanntes Gitter mit der Übergangstemperatur von $6,4^{\circ}\text{K}$ beobachtet. Nach Messungen der Wärmetönungen [5] bei den Umwandlungen handelt es sich um eine Hochtemperaturmodifikation. Oberhalb von ca. 70°K tritt das normale Galliumgitter mit der Übergangstemperatur von $1,07^{\circ}\text{K}$ auf.

Das Gallium bietet die Möglichkeit, an zwei Modifikationen der gleichen Substanz, die sich in ihren Übergangstemperaturen um den Faktor 6 unterscheiden, den Einfluß der plastischen Deformation auf die Supraleitung zu untersuchen.

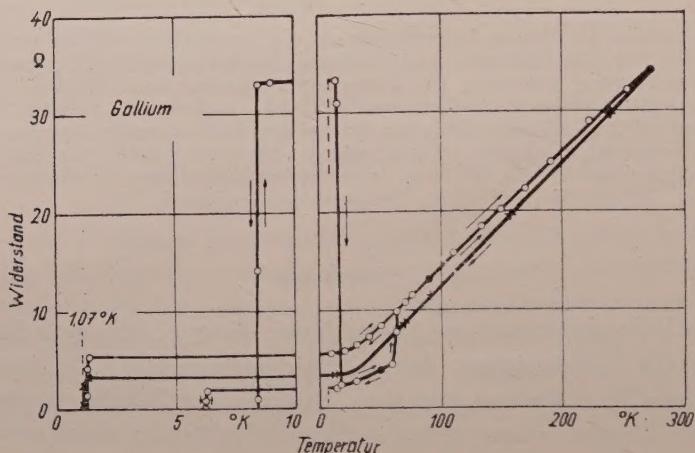


Fig. 1. Widerstandsverhalten einer bei 4°K abgeschreckt kondensierten Galliumschicht. Schematische Darstellung; Schichtabmessungen: Länge 10 mm, Breite 1 mm, Dicke 1200 Å.
↔ reversible → irreversible Widerstandsänderung (Aus W. BUCKEL und R. HILSCH, J.).

In den hier vorgelegten Versuchen werden dünne Galliumschichten bei tiefen Temperaturen plastisch deformiert, und der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Supraleitung und Leitfähigkeit der Schicht wird durch Messung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet.*

§ 2. Zur Versuchsanordnung

Soweit Einzelheiten der Versuchsanordnung schon in früheren Arbeiten des Instituts beschrieben worden sind [1], sollen sie hier nur kurz zusammengefaßt werden.

Zur Erzeugung der tiefen Temperaturen wird ein Helium-Meßkryostat benutzt, der es erlaubt, alle Temperaturen aus dem Bereich von 1,5 bis 350°K einzustellen. Am Boden des Heliumgefäßes ist eine massive Kupferplatte befestigt,

* Über Auszüge aus dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung München 1956 berichtet.

den Schichtträger und die Walzvorrichtung trägt. Die Temperatur dieser Kupferplatte wird im Tieftemperaturbereich mit einem Thermoresistor, oberhalb 90° K mit einem Thermoelement gemessen. Kupferne Schutzbecher auf Temperatur des flüssigen O₂ bzw. H₂ sind um die Kupferplatte konzentrisch angeordnet und verhindern die Wärmezustrahlung von außen und die Condensation von Restgasen auf dem Schnichtträger.

Als elektrisch isolierender Schichtträger mit guter Wärmeleitung wird eine kristalline Quarzscheibe fest auf die Kupferplatte gepreßt. Auf diesen Auffänger

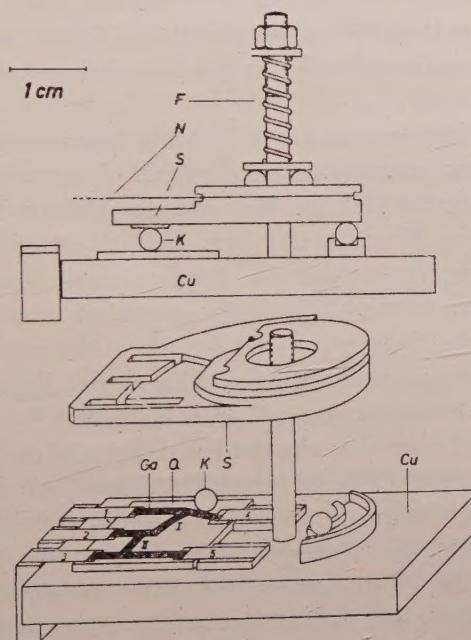


Fig. 2. Walzvorrichtung (natürliche Größe)

= Kupferplatte am He-Bad der Kälteapparatur, Q = Schichtträger aus kristallinem Quarz, = aufgedampfte Galliumschicht, K = stählerne Walzkugel, S = Walzsegment mit Aufdampfschablone, F = Schraubenfeder, N = Nylonfäden

werden die Galliumschichten kurz vor dem Versuch in der Apparatur selbst kondensiert, eine Blende unmittelbar vor der Quarzplatte gibt der Schicht die gewünschte Form (Fig. 2). Das Metall wird in einem seitlichen Ansatz der Kälteapparatur aus einem schleifenförmig gebogenen Wolframband abgedampft.* Für Galliumschichten mit definierten Zusätzen wird eine pulverartige Mischung des Metalls und des Zusatzes in kleinen Portionen auf geheiztes Wolframband gestreut und restlos verdampft. Das Gallium hat die sehr niedrige Schmelztemperatur von $29,8^\circ$ C (303° K) und ist als Flüssigkeit leicht unterkühlbar.

* Gallium 99,95% von DR. FRANKE, Frankfurt.

Um homogene, zusammenhängende Schichten zu erhalten, muß der Auffänger bei der Kondensation gekühlt werden. Anschließend können diese Schicht bei Zimmertemperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes getempert werden ohne daß sie dabei zusammenflocken. Durch Abdampfen eines kleinen Teils des Metalls bei abgedecktem Schichtträger und durch die tiefgekühlten Strahlungsschilde wird die Erzeugung möglichst reiner Galliumschichten gewährleistet. Das Vakuum beträgt beim Aufdampfen 10^{-6} bis 10^{-5} Torr, jedoch zeigt eine Verschlechterung auf 10^{-4} Torr während des Aufdampfens keinen Einfluß auf die zu berichtenden Effekte. Die Schichtdicke der kondensierten Galliumfilze wird aus dem temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes bestimmt. Dabei wird der spezifische elektrische Widerstand des kompakten Materials zugrunde gelegt.

Die Galliumschichten werden bei tiefen Temperaturen unter Druck in einer Stahlkugel bewalzt und dabei plastisch deformiert*. Die Vorrichtung hierfür (Fig. 2) befindet sich im Vakuum des Helium-Kryostaten. Sie steht in gutem thermischen Kontakt mit dem Heliumbad der Kälteapparatur. Einzelteile sind entweder fest mit der Kupferplatte verschraubt oder über ein bewegliches Band aus dünnen Silberfolien thermisch angekoppelt. Das um die Stahlachse bewegliche Segment S drückt die stählerne Walzkugel K durch die Schraubenfeder F gegen die Schicht. Eine zweite Kugel in einer Führungsschiene nimmt das Kippmoment auf. Mit Hilfe der Nylonfäden N kann das Segment um die Achse geschwenkt werden, dabei wird die Stahlkugel auf einer kreisförmig gebogenen Schichtteil abgerollt. Eine geringe Neigung zwischen Schichtträger und Walzsegment lässt die Kugel dabei ein wenig nach außen wandern. So lässt sich eine Walzspur neben die andere über die Meßschiene ziehen, indem man das Walzsegment mit Hilfe der Nylonfäden hin und her schwenkt. Die Bewegung der Nylonfäden erfolgt über eine vakuumdicht durch geführte Achse. In das Walzsegment mit eingearbeitet ist eine Blende, die bei Aufdampfen der Schicht die gewünschte Form gibt.

Der Walzdruck wird unter Verwendung verschiedener Federn variiert. Die Kraft, mit der die Walzkugel (Durchmesser 3 mm) gegen die Schicht gedrückt wird, beträgt 120 bis 1180 pond, eine stärkere Belastung der Quarzplatte ist nicht möglich. Bei einer einmal gewählten Neigung zwischen Schichtträger und Walzsegment ist der Vortrieb der Walzkugel abhängig von der Federkraft, so werden bei einer 380 pond-Feder 110 Walzspuren und bei einer 1180 pond-Feder 60 Walzspuren auf dem 1 mm breiten Schichtstreifen abgezählt. Der zu den angegebenen Walzkräften gehörige Druck

* Hierbei wird der Schichtrand von der Bearbeitung ausgenommen. Die verlaufende Schichtdicke des Randes verhindert möglicherweise ein gutes Austempeln dieses Schichtteiles. Einige Versuche an sehr dünnen Schichten deuten darauf hin, daß die Hochtemperaturmodifikation des Galliums bei einer sehr feinen Verteilung in kleinen Tröpfchen bis Zimmertemperatur stabilisiert werden kann.

ann nur abgeschätzt werden. Bei Zimmertemperatur wird die Galliumschicht durch Überrollen der Kugel in einer Spurbreite von 0,1 mm zerstört. Diese Breite würde eine momentane Auflagefläche der Walzkugel von $7,85 \cdot 10^{-5}$ m² bzw. Walzdrucke von $0,15 \cdot 10^4$ bis $1,5 \cdot 10^4$ kp/cm² bedeuten. Jedoch ist die wirkliche Auflagefläche der Kugel eher kleiner und damit der Walzdruck auch größer.

Der elektrische Widerstand der Schicht wird aus Strom-Spannungsmessungen bestimmt. Fig. 2 zeigt die Schichtform, man erkennt die Meßschicht I, die plastisch deformiert werden kann, und eine Vergleichsschicht II. Beide sind 6 mm lang und 1 mm breit. Über die Elektroden 4—5 wird durch die Meßschicht und die Vergleichsschicht derselbe konstante Meßstrom geschickt. Dieser Strom muß so klein gewählt werden, daß die Übergangskurve nicht beeinflußt wird. In den folgenden Versuchen beträgt der Meßstrom 10^{-4} Amp. Mit den Elektroden 1—2 bzw. 2—3 wird die Spannung an den Enden der Meß- bzw. Vergleichsschicht abgegriffen und mit einem Lichtmarkenvoltmeter gemessen.

§ 3. Meßergebnisse

A) Einfluß der plastischen Deformation bei tiefen Temperaturen auf die Supraleitung des normalen Galliumgitters

In Fig. 3 wird das Ergebnis eines Kaltbearbeitungsversuches an einer sehr gut getemperten Galliumschicht gezeigt. Diese Schicht von 400 Å Dicke ist bei 40° K kondensiert und 60 Stunden auf Zimmertemperatur gehalten worden. Im rechten Teil der Figur ist der elektrische Widerstand der Meßschicht gegen die absolute Temperatur aufgetragen, er zeigt das normale metallische Verhalten. Der für die Supraleitung interessierende Bereich ist im linken Teil mit einem gestreckten Temperaturmaßstab dargestellt. Bis 1,4° K zeigt diese Schicht keine Andeutung von Supraleitung (Kurve 1). Bei 4,2° K werden 60 Walzspuren (Walzkraft 380 pond) über die Meßschicht gelegt, der Widerstand der Schicht steigt dabei etwas an. Beim Abkühlen beobachtet man nunmehr eine breite Übergangskurve (Kurve 2) mit einer Sprungtemperatur von 1,85° K. Jedoch erkennt man schon ab 3° K deutlich eine Abnahme des Restwiderstandes. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur sind sämtliche durch das Walzen erzeugten Veränderungen des elektrischen Widerstandes verschwunden. Beim erneuten Abkühlen wird wieder Kurve 1 durchlaufen.

In Fig. 4 und 5 wird der Einfluß verschiedener Parameter auf die Sprungtemperatur und Übergangskurve nach Kaltbearbeitung gezeigt. Hier ist das Widerstandsverhältnis R/R_n (R_n = Restwiderstand der Schicht vor Eintritt der Supraleitung) über der absoluten Temperatur aufgetragen. Für alle aufgeführten Schichten sind die in diesem Zusammenhang wichtigen Größen in

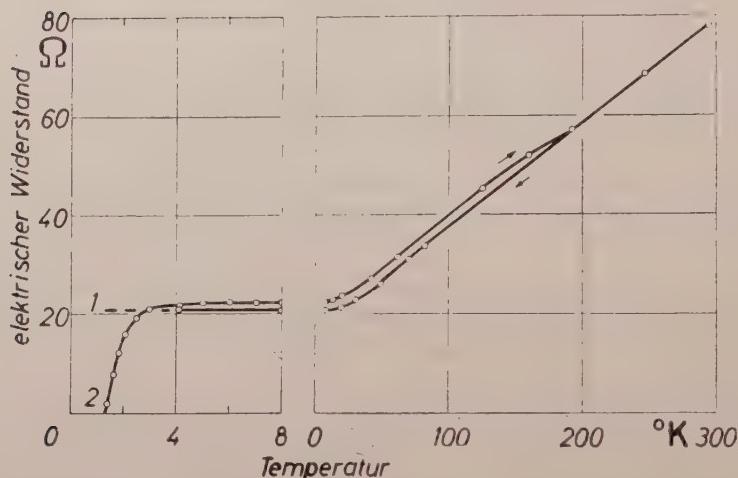


Fig. 3. Kaltbearbeitungsversuch an einer sehr lange getemperten Galliumschicht
Widerstandsverlauf vor (1) und nach (2) der Kaltbearbeitung mit einer Walzkraft von 380 pond
bei 4,2° K. Die Schicht ist in einer Dicke von 400 Å bei 140° K kondensiert und 60 Stunden
bei 295° K getempert worden

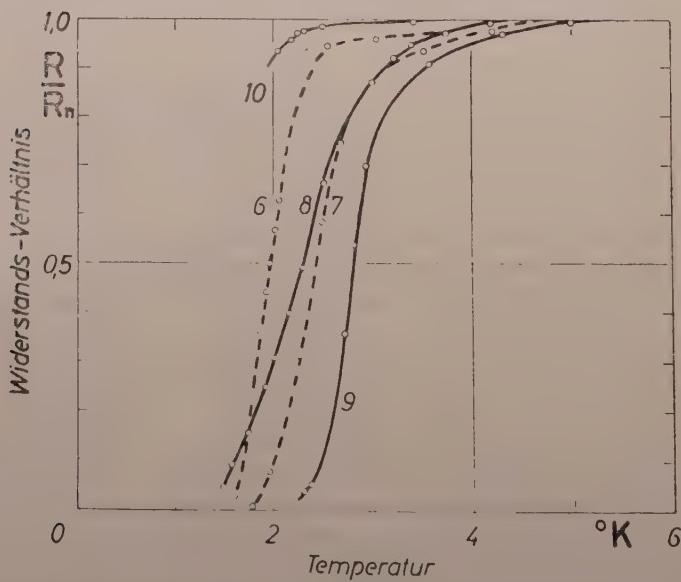


Fig. 4. Einfluß von Walzdruck und Vorgeschichte auf die Übergangskurven kaltbearbeiteter
Galliumschichten

Schicht (1) ist mit einer Walzkraft von nur 120 pond Schicht (2) dagegen mit einer Walzkraft von 860 pond bearbeitet worden. Vor der Kaltbearbeitung mit 380 pond ist Schicht (3) 10 Stunden bei 295° K getempert worden, Schicht (4) wurde nur kurz auf 290° K erwärmt. Übergangskurve (5) ist an einer Schicht erhalten worden, die vor der Kaltverformung bereits einmal bewahrt und anschließend 12 Stunden bei 295° K getempert worden war

Tabelle 1 wiedergegeben. Bei gleichen Schichten und gleicher Walztemperatur wird mit größeren Walzdrücken eine zunehmende Erhöhung der Übergangstemperatur beobachtet. Dafür sollen die Kurven 1 und 2 in Fig. 4 ein Beispiel sein. Auch das Tempern der Schicht vor der Bearbeitung beeinflußt den Walzeffekt. So wurde die Schicht 3 vor dem Walzen 12 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten, Schicht 4 dagegen nur kurz auf 290° K erwärmt. Längeres Tempern

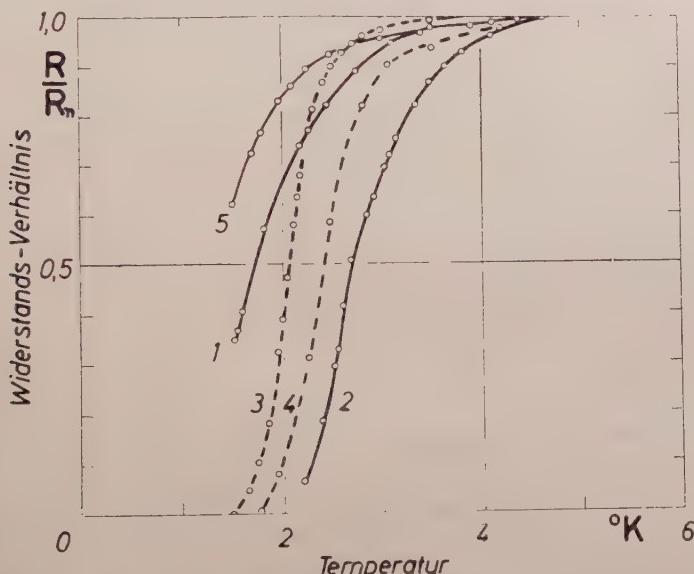


Fig. 5. Einfluß der Walztemperatur auf die Übergangskurven kaltbearbeiteter Galliumschichten. Nach einer Kaltbearbeitung mit 380 pond ist an derselben Schicht die Übergangskurve (6) bei einer Bearbeitungstemperatur von 38° K und nach Bearbeitung bei $4,2^{\circ}$ K die Kurve (7) beobachtet worden. Schicht (8) und (9) wurden mit 1180 pond bei 12° K bzw. 6° K bearbeitet. Die Übergangskurve (10) ist an der Schicht 8 beobachtet worden, nachdem diese nach der Kaltbearbeitung kurz auf 45° K erwärmt worden war.

er Schicht macht das Walzen weniger wirksam. Ebenso wird bei einer Schicht, die bereits einmal verformt worden ist, bei einer zweiten Bearbeitung ein kleinerer Walzeffekt gefunden (Kurve 5 in Fig. 4). Jedoch werden auch hier Bereiche erzeugt, die oberhalb 2° K supraleitend werden. Ein entsprechendes Ergebnis ist bereits von BAUERLEIN [6] an Zinnschichten gefunden worden. Das erstmalige Glattwalzen einer körnigen Schicht bedeutet eine größere Beanspruchung* und liefert den größeren Effekt.

Der Einfluß der Walztemperatur ist besonders klar zu zeigen, weil es möglich ist, eine und dieselbe Schicht in Streifen nebeneinander bei verschiedenen Temperaturen zu bearbeiten. In Fig. 5 wird ein Beispiel hierfür gezeigt. Zu-

* Eine Verhärtung des Materials durch die erste Bearbeitung wird hier ausgeschlossen, da sie bei 12 Stunden Tempern dicht unterhalb der Schmelztemperatur verschwinden muß.

nächst wird ein Teil der Schicht bei 38° K gewalzt (Walzkraft 380 pond) und die Kurve 6 gemessen. Nachdem ein anderer Teil der Schicht bei $4,2^\circ$ K verformt worden ist, beobachtet man die Übergangskurve 7, die um $0,4^\circ$ K höher liegt. Sogar eine Änderung der Walztemperatur von 12° K auf 6° K scheint schließlich eine deutliche Erhöhung der Übergangstemperatur nach der Kaltverformung zu bewirken (Kurve 8 und 9 in Fig. 5). Bei diesem Versuch wird ein erhöhter Walzdruck (Walzkraft 1180 pond) angewandt, so daß die Übergangstemperaturen entsprechend höher liegen als für die Kurven 6 und 7. Die Abhängigkeit des Walzeffektes von der Bearbeitungstemperatur wird dadurch verständlich, daß schon bei relativ tiefen Temperaturen die Supraleitung beeinflussend auf Gitteränderungen austempert. Dies zeigt Kurve 10 in Fig. 5, die aus Kurve 8 nach kurzzeitigem Erwärmen der Schicht auf 45° K hervorgeht. Schließlich dieses geringe Tempern genügt, um die Bereiche mit hohem Sprungpunkt weitgehend ausfallen zu lassen. Die bei der Kaltverformung beobachtete Erhöhung des Restwiderstandes tempert dagegen erst bei viel höheren Temperaturen aus (Fig. 3).

B) Einfluß der plastischen Deformation bei tiefen Temperaturen auf die Supraleitung der Hochtemperaturmodifikation des Galliums

Galliumschichten der Hochtemperaturmodifikation lassen sich durch Kondensation des Metalls in dem Temperaturbereich von 20° K bis 60° K herstellen [7]. In Fig. 6 wird ein Beispiel gezeigt, wie die Supraleitung einer solchen Schicht durch die Kaltbearbeitung beeinflußt wird. Diese Schicht bei 60° K in einer Dicke von 600 Å kondensiert worden. Sie ist nur noch bereichsweise in der Hochtemperaturmodifikation entstanden, dieses zeigt der lange Ausläufer am Fuße der Sprungkurve (Kurve 1) und das Fehlen des charakteristischen Widerstandsanstiegs im Temperverlauf.* 20 Walzspuren bei $4,5^\circ$ K mit 1180 pond zeigen einen deutlichen Einfluß auf die Übergangskurve (Kurve 2). Die erzeugten Bereiche mit höherem Sprungpunkt ergeben offenbar keinen durchgehenden Strombahn, sie schließen bei Eintritt ihrer Supraleitung nur etwa die Hälfte der Schichtlänge kurz. Im Gegensatz zu den Schichten im normalen Gitter sind diese abgeschreckt kondensierten Galliumschichten sehr spröde und werden beim Walzen in der Walzspur stellenweise aufgerissen und zerstört. Diese Bereiche müssen von dem unbearbeiteten Gallium mit der ursprünglichen Übergangstemperatur überbrückt werden. So kommt die Treppengestalt der Übergangskurve zustande.

Bei den eben beschriebenen Versuchen hat das Aufreißen der spröden Schichten beim Walzen sehr gestört. Es ist deshalb versucht worden, wider-

* Die Umwandlung der Hochtemperaturmodifikation in das normale Galliumgitter mit einem starken irreversiblen Widerstandsanstieg verbunden (Fig. 1).

ndsfähigere Galliumschichten in der Hochtemperaturmodifikation zu er-
gen. Dieses gelingt durch eine höhere Kondensationstemperatur bei einer

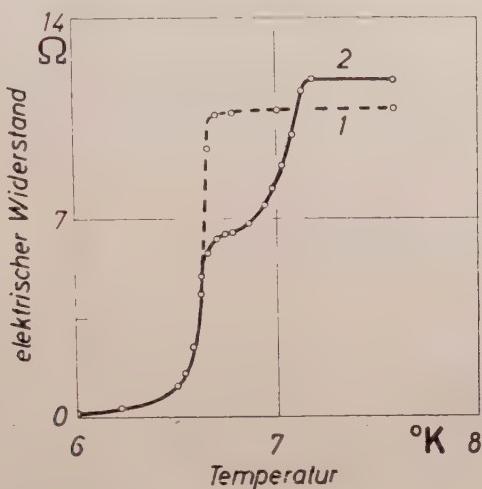
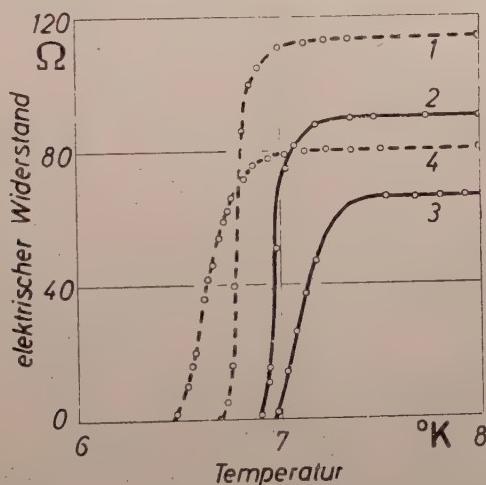


Fig. 6. Kaltbearbeitungsversuch an einer abgeschreckt kondensierten Galliumschicht
ergangskurve vor (1) und nach (2) der Kaltbearbeitung mit einer Walzkraft von 1180 pond
bei 6° K. Die Schicht ist bei 60° K in einer Dicke von 600 Å kondensiert worden



7. Supraleitverhalten einer bei 150° K mit 10 Mol% SiO kondensierten Galliumschicht
vor und nach der Kaltbearbeitung
ergangskurve vor (1) und nach der Kaltbearbeitung (2 u. 3) mit 1180 pond bei 7° K ; Über-
gangskurve (4) ist die Sprungkurve der Schicht nach Erwärmen auf 280° K

ichzeitigen Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation durch eine
rsubstanz. Als Störsubstanz wird SiO verwendet, das sich bei Versuchen an
n-Aufdampfschichten bewährt hat [8]. Fig. 7 gibt das Ergebnis eines Ver-

suches wieder, bei dem eine Mischung von 90 Mol% Ga + 10 Mol% SiO bei 150° K aufgedampft wird. Unmittelbar nach der Kondensation wird abgekühlt und die Übergangskurve 1 gemessen. Nach 20 bzw. 40 Walzspuren bei 7° K mit einer Federkraft von 1180 pond wird die Übergangskurve 2 bzw. 3 gemessen. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur ist die durch die Kaltbearbeitung erreichte Erhöhung der Sprungtemperatur zurückgegangen. Die Hochtemperaturmodifikation ist jedoch durch den Zusatz von 10 Mol% Si auch bei Zimmertemperatur stabil geblieben (Übergangskurve 4).

§ 4. Diskussion der Ergebnisse

Die Meßergebnisse des § 3A zeigen eine beträchtliche Verschiebung der Übergangskurve bei einer Kaltbearbeitung des normalen Galliumgitters. Bei günstigen Walzbedingungen wird die Sprungtemperatur durch Kaltverformung um den Faktor 2,6 angehoben (Tabelle 1). Die absolute Verschiebung der Übergangstemperatur beträgt hierbei 1,7° K. Sie ist aber für einzelne höher spritzende Bereiche noch wesentlich größer (für $R/R_n = 0,9$ beträgt diese Verschiebung 2,5° K).

Tabelle 1

Daten der in Fig. 4 und 5 gezeigten Schichten.

Alle Schichten sind bei 140° K in einer Dicke von etwa 500 Å kondensiert worden. Der zu Vergleich veränderte Parameter wird durch Einrahmung gekennzeichnet

Schicht Nr.	Temper-		Walz-		Sprungtemp. n. Kaltbearb. $T_s^*, \text{ }^\circ\text{K}$	$\frac{T_s^*}{T_s}$
	Temp. $\text{ }^\circ\text{K}$	Zeit min	Temp. $\text{ }^\circ\text{K}$	Kraft pond		
1	140	10	4,2	120	1,7	1,59
2	140	10	4,2	860	2,7	2,52
3	295	600	2	380	2,1	1,96
4	290	5	4,2	380	2,4	2,24
5	295	12 h	4,2	380	zweite Verfor- mung	
6	290	5	38	380	2	1,87
7	Schicht 6		4,2	380	2,4	2,24
8	140	10	12	1180	2,3	2,15
9	140	10	6	1180	2,8	2,62
10	Schicht 8 nach Kaltbearb. 10 min. auf 45° K erwärmt					

Im Vergleich zu diesen Ergebnissen haben Kaltbearbeitungsversuche an anderen Metallen sehr viel geringere Veränderungen der Supraleiteigenschaften ergeben. So wird von BUCKEL und HILSCH [1] in Übereinstimmung mit CHOTKOVITSCH und GOLIK [2] für plastische Deformation des Zinns bei tiefen Temperaturen ein Verhältnis der Übergangstemperaturen von 1,1 und eine absolute Ve-

iebung um $0,3\text{--}0,4^\circ\text{ K}$ angegeben. Um zu zeigen, daß die Größe des hier am Gallium beobachteten Effektes nicht durch die Art der angewandten Bearbeitung bedingt ist, sind auch Zinnschichten mit unserer Anordnung bei $4,2^\circ\text{ K}$ geformt worden. In Fig. 8 ist ein Beispiel dieser Versuche wiedergegeben. Die bei gefundene Erhöhung der Sprungtemperatur um ca. $0,3^\circ\text{ K}$ stimmt gut mit den früher berichteten Versuchen am Zinn überein. Die mit der plastischen Deformation bei tiefen Temperaturen verbundene beträchtliche Erhöhung der Übergangstemperatur muß also eine spezifische Eigenschaft des Galliums sein.

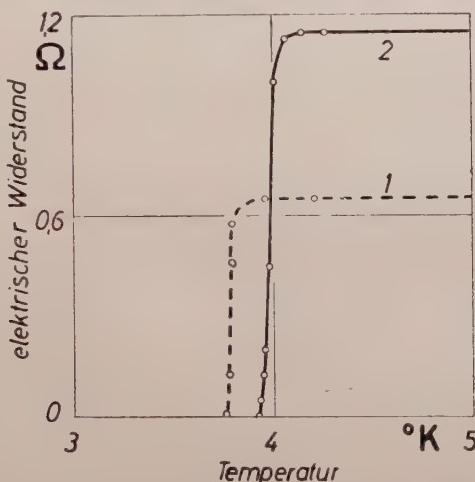


Fig. 8. Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Supraleitung einer Zinnschicht
Übergangskurve vor (1) und nach (2) der Kaltbearbeitung mit einer Walzkraft von 1180 pond
bei $4,2^\circ\text{ K}$. Die Schicht ist bei 295° K in einer Dicke von 3500 \AA kondensiert worden

Hinsichtlich dieser starken Beeinflussbarkeit der Supraleitung unterscheidet sich das Gallium auch bei der abschreckenden Kondensation von allen anderen bisher in diesem Zusammenhang untersuchten Metallen. Durch die Kaltbearbeitung des normalen Galliumgitters haben wir jedoch nicht die hohen Übergangstemperaturen von über $6,4^\circ\text{ K}$ erhalten, die bei der abschreckenden Kondensation in Verbindung mit einer neuen Modifikation auftreten. Zunächst darf man daraus den Schluß ziehen, daß es durch Kaltverformung nicht gelingt, nachweisbare Mengen des Galliums in die neue Modifikation zu bringen.* Versucht man nun die nach der Kaltverformung beobachteten Übergangskurven aus der Supraleitung des normalen Galliums zu erklären, wird man die Erhöhung der Übergangstemperatur mit der Erzeu-

* Ein Grund hierfür könnte sein, daß die im eingefrorenen Zustand vorliegende Hochtemperaturmodifikation instabil gegenüber Kaltbearbeitung ist. In § 3B wird jedoch gezeigt, daß die Bearbeitung bei tiefen Temperaturen diese Modifikation nicht in das normale Ga-Gitter führt, sondern auch in dem neuen Gitter Störungen erzeugt, die die Sprungtemperatur erheblich erhöhen.

gung von Gitterstörungen in Verbindung bringen. Dabei ist zu bedenken, daß bei anderen Metallen* selbst die abschreckende Kondensation, die erfahrungsgemäß einen wesentlich höheren Störgrad als die Kaltverformung zu stabilisieren gestattet**, keine derartig starken Veränderungen der Supraleitung liefert. So wird im günstigsten Falle des Aluminiums die Sprungtemperatur durch Kondensation des Metalles bei Heliumtemperaturen nur um den Faktor 2,3 erhöht [3]. Es muß also für das Gallium ein ungewöhnlich hoher Störgrad des Gitters nach der Kaltverformung oder eine sehr starke Abhängigkeit der Supraleitung von diesen Störungen angenommen werden.

Eine besonders starke Veränderung des Gitters mit der Kaltverformung ist vielleicht aus der komplizierten Atomanordnung in dem normalen Galliumgitter verständlich, die von der dichtesten Kugelpackung sehr stark abweicht (Gallium schmilzt unter Dichtezunahme). Außerdem beobachtet man bei Schmelzen dieses Gitters im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen eine Abnahme des elektrischen Widerstandes, was auf eine beträchtliche Veränderung der Elektronenverhältnisse beim Zusammenbrechen des Gitters hindeutet. Eine bereichsweise Zerstörung des Galliumgitters durch die plastische Deformation bei tiefen Temperaturen führt vielleicht zu ähnlich starken Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und damit zu der beobachteten auffallenden Erhöhung der Übergangstemperatur.

Wenn auch die starken Veränderungen mit einer Kaltbearbeitung bei Gallium aus seinem speziellen Gitteraufbau verständlich erscheinen, so jedoch die beobachtete Erhöhung der Übergangstemperatur so beträchtlich, daß eine andere Deutung der Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden kann. Es könnte möglich sein, daß doch ein kleiner Teil des normalen Galliumgitters bei der Verformung in die andere Modifikation umgewandelt wird. Man würde dann allerdings erwarten, eine Übergangskurve bei $6,4^\circ\text{ K}$ (Sprungtemperatur der neuen Modifikation) oder wenigstens einen ersten Widerstandsabfall bei dieser Temperatur zu finden. Daß dieses aber nicht unbedingt der Fall zu sein braucht, wollen wir mit einem Versuch zeigen, dessen Ergebnis in der Fig. 9 dargestellt ist. Auf eine ausgetemperte Galliumunterlage von 700 \AA Dicke, die bis zu Meßgrenze von $1,4^\circ\text{ K}$ keine Andeutung der Supraleitung zeigt, wird bei 36° K zusätzlich eine dünne Galliumschicht (Dicke etwa $\frac{1}{10}$ der Unterlagendicke) aufgedampft. Danach beobachtet man überraschenderweise eine relativ scharfe Übergangskurve bei $4,8^\circ\text{ K}$ und nicht bei $6,4^\circ\text{ K}$, wie man es für die zweite Galliummodifikation erwarten sollte. Nun ist es möglich, daß die Galliumunterlage die Ausbildung der Hochtemperaturmodifikation verhindert, indem sie den ankommenden Galliumatomen Kristallisationskeime des normalen Gitte-

* Das bei der abschreckenden Kondensation im flüssigkeitsähnlichen Zustand existierende Wismut wird ausgenommen.

** Der nach einer Kaltbearbeitung im Metall verbleibende Störgrad ist gegeben aus dem Gleichgewicht der bei der plastischen Deformation erzeugten und ausgeschiedenen Störungen. Er ist immer kleiner als in einer abgeschreckt kondensierten Schicht des gleichen Metalls.

pietet. Für diesen Fall ist der Sprungpunkt von $4,8^\circ\text{K}$ einem sehr gestörten normalen Galliumgitter zuzuschreiben und der Versuch demonstriert in einglicher Weise die im letzten Absatz diskutierte starke Abhängigkeit der Supraleitung des normalen Galliums von den Gitterstörungen. Da aber bei gleicher Kondensationstemperatur und gleicher Schichtdicke auf einer kristallinen Quarzplatte mit Sicherheit die Hochtemperaturmodifikation des Galliums besteht, ist nach allen über den Einfluß der Unterlage auf die abschreckende Kondensation gemachten Erfahrungen die Ausbildung der Hochtemperaturmodifikation auch auf einer Unterlage des normalen Galliumgitters wahrscheinlich.

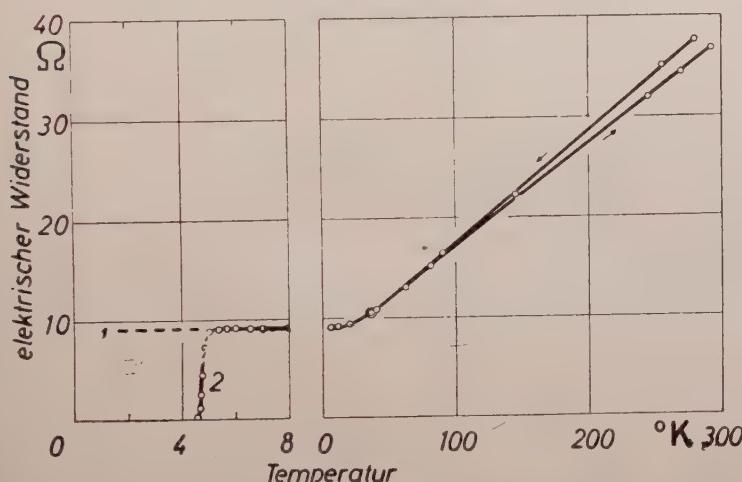


Fig. 9. Widerstandsverlauf und Supraleitverhalten einer auf eine Galliumunterlage abgeschreckt kondensierten dünnen Galliumschicht
Widerstandsverlauf vor (1) und nach (2) dem Aufdampfen der dünnen Galliumschicht bei 36°K

h. Der veränderte Sprungpunkt von $4,8^\circ\text{K}$ ist dann so zu erklären, daß die Phasen mit hohem Sprungpunkt in sehr innigem Kontakt mit normalem Gallium stehen und die gegenseitige Beeinflussung zu dem herabgesetzten Sprungpunkt führt. Ein solches inniges Gemenge der beiden Phasen würde aber auch dann vorliegen, wenn es durch plastische Deformation bei tiefen Temperaturen gelingt, einen Teil des Galliums in die andere Modifikation mit einem hohen Sprungpunkt umzuwandeln. Wir könnten also wegen der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Phasen auch hier nur Übergangskurven bei Temperaturen zwischen $1,07$ und $6,4^\circ\text{K}$ erwarten. Ob in dem in Fig. 9 beschriebenen Versuch wirklich die beiden Modifikationen vorliegen, kann durch Elektronenbeugungsuntersuchungen gezeigt werden. Die Versuche sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Die Arbeit wurde dankenswerter Weise durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. W. BUCKEL und R. HILSCH, Z. Physik, **132**, 420, 1952.
2. W. J. CNOTKEVITSCH und W. R. GOLIK, J. exp. theoret. Physik USSR, **20**, 427, 1950.
3. W. BUCKEL und R. HILSCH, Z. Physik, **138**, 109, 1954.
4. W. BUCKEL, Z. Physik, **138**, 136, 1954.
5. W. SANDER, Z. Physik, **147**, 361, 1957.
6. R. BÄUERLEIN, Diplomarbeit Erlangen 1953.
7. F. BAUMANN, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Nr. 15, 1956.
8. N. BARTH, Noch nicht veröffentlicht.

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРах
НА СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ГАЛЛИЯ**

В. БУККЕЛЬ, Р. ГИЛЬШ и Г. МИННИГЕРОДЕ

Р е з ю м е

Авторы исследовали влияние пластической деформации на сверхпроводимость галлия. Они обнаружили повышение температуры перехода после холодной обработки при обеих модификациях галлия. Температуру перехода обычного галлия можно увеличить с $1,97^{\circ}$ К до $2,5^{\circ}$ К с лишним при помощи пластической деформации при плавильной температуре.

При другой модификации галлия, которая возникает в случае конденсации при быстром охлаждении ниже 60° К, температура перехода повышается с $6,5^{\circ}$ К до $7,5^{\circ}$ К с лишним. Кроме того, авторы рассмотрели некоторые параметры, влияющие на такое поведение галлия после пластической деформации при низкой температуре.

ON THE RELATIONSHIP BETWEEN DISLOCATIONS AND VACANCIES

By

F. SEITZ

UNIVERSITY OF ILLINOIS, URBANA, ILLINOIS, U. S. A.

(Received 10. VII. 1957)

Proceeding from the Gyulai-Hartly effect the author throws light on the role of the locations. He makes calculations to establish the lifetime of the vacancy sources and sinks along the dislocation line.

I. Introduction

The experiments of GYULAI and HARTLY [1] on sodium chloride provided the first convincing evidence that there is a close interrelation between the perfections responsible for plastic flow and those responsible for electrolytic conductivity and diffusion. Expressed in the language of imperfection theory which has developed in the intervening years, the experiments showed [2] that moving dislocations generate positive-ion vacancies, which are responsible for electrolytic conductivity in the alkali halides. More recently, FISHBACK and NOWICK [3] have demonstrated that the moving dislocations in the alkali halides become charged and are able to carry a current during plastic flow even though there is no externally applied field. In fact, they become positively charged, as if they had lost positive-ion vacancies.

The mechanism governing the generation of vacancies by moving dislocations is still somewhat obscure. The experiments of CHIAROTTI [4] show that the alpha absorption band, associated with isolated negative-ion vacancies, is not produced during plastic flow, although the tail of the fundamental absorption band is altered, as if clusters of vacancies were produced. Moreover, the deformed crystals possess a new form of luminescence associated with irradiation in the new structure developed in the tail of the fundamental band. On the whole, the experiments suggest that isolated positive-ion vacancies occur; however, the complementary negatively charged vacancies either occur in clustered form, presumably with a smaller number of positive-ion vacancies, or remain attached to the dislocations. Presumably, negative-ion vacancies have a higher energy of formation than positive-ion vacancies.

One can hope that the experimental work of the near future will give us even deeper insight into the atomic mechanisms which operate in the appearance of the effect of GYULAI and HARTLY. In the meantime, we can gain valuable

information concerning the interrelation of dislocations and vacancies from other sources as well.

II. The disappearance of vacancies at dislocations

Recently, after a number of years of evolutionary development of experimental methods, BAUERLE and KOEHLER [5] have succeeded in quenching vacant lattice sites in gold wires under circumstances that conform almost ideally to one's expectations. The residual electrical resistivity $\Delta\varrho(T_q)$ associated with a quench from the temperature T_q has been measured over the range T_q extending from 900° C to 450° C and is found to obey a Boltzmann relation

$$\Delta\varrho = A \exp(-E_f/kT_q)$$

for nearly three decades. Here E_f , the energy of formation of the vacancies, has the value $0,98\text{ ev}$ with an estimated error of the order of three per cent. The quantity A is $4,9 \times 10^{-4}\text{ ohmmcm}$, with an error of about twenty per cent.

The residual resistivity, which arises from the scattering of the conduction electrons by the vacant lattice sites, anneals relatively slowly near room temperature, requiring of the order of two days at 40° C . The decay of resistivity with time obeys a simple exponential law, similar to radioactivity, as long as T_q is not higher than 700° C . The results are explained both simply and elegantly by assuming that the vacancies migrate through the crystal until they find sinks and then disappear. The activation energy for the migration is found to be

$$E_m = 0,75\text{ ev}$$

with an experimental error of the order of five per cent. The sum of E_f and E_m , namely, $1,73\text{ ev}$, is very close to the activation energy for self-diffusion in gold measured by OKKERSE [6], that is, $1,71\text{ ev}$. The measurements imply that the density is independent of the density of vacancies as long as the density is not above that attained by quenching from 700° C .

The wires of gold shrink during the annealing process and make it clear that the vacant lattice sites migrate to dislocations, where they are annihilated. The shrinkage follows the drop in resistivity precisely.

The ratio of the decrease in resistivity to the fractional decrease in volume during annealing, $\Delta\varrho/(\Delta V/V)$, was found to be $3,2 \times 10^{-4}\text{ ohmmcm}$. A simple analysis shows that the vacancies jump between 10^7 or 10^8 atomic distances along a Brownian path before they die, so that the density of sinks is between 10^{15} and 10^{16} per cc, or corresponds to 10^7 or 10^8 per cm^2 in an average plane of atoms in the crystal. This is also the density of dislocation lines expected in the metal and we may conclude that the vacancies probably die soon after they meet

location. At 40° C it apparently is not necessary for them to collide with particular site on the dislocation in order to be annihilated. Either they can annihilated anywhere along the dislocation, or once captured, can migrate along the line relatively quickly until they find the genuine sink.

It should be added that the residual resistivity starts to follow the simple exponential decay law during annealing at 40° C in the specimens quenched from temperatures above 700° C; however, the rate soon accelerates. The acceleration is the greater the higher the quenching temperature, that is, the higher the super-concentration of vacancies. It is clear that the vacancies can generate additional sinks if they are present in sufficient concentration. Since the wires also contract during this annealing, it follows that the new sinks must be dislocations generated by the condensation of vacant lattice sites.

III. The ultimate density of sources and sinks

An average position along an edge dislocation should not be the ultimate source or sink of a vacancy if the dislocation moderately close to equilibrium. Instead, the sources and sinks should be jogpoints or nodes which are less frequent than the number of atoms along dislocations, unless the dislocation has very high degree of irregularity, as might be expected only after it has engaged in extensive plastic flow or has grown very rapidly in the presence of a high super-concentration of vacancies. It seems reasonable to suppose that each jog along a dislocation appears to act as a sink in the annealing experiments of BAUERLE and KOEHLER because the dislocations attract the vacancies, and the latter are unable to re-evaporate at 40° C before they find true sinks by wandering along the dislocation.

Let us investigate the energetics of the situation more quantitatively. We shall assume that there are n_d atoms along dislocation lines in each unit volume of the crystal. This number presumably is in the neighborhood of 10^{15} atoms in the gold wires. We shall also assume that there are n_t ultimate traps where the vacancies may disappear, or may be generated. In general, we may expect the ratio n_d/n_t to be much larger than unity, lying between 10^2 and 10^4 under conditions approaching equilibrium.

We shall let $E_t = E_f$ be the energy of binding of a vacancy to the ultimate trap and E_d be the energy of binding to a typical position along the dislocation. Moreover, we shall assume that the frequency with which a vacancy jumps from the perfect region of the lattice is given by

$$\nu_j \exp(-E_m/kT), \quad (3)$$

at the frequency of jumps along the dislocation is

$$\nu_{jd} \exp(-E_{md}/kT) \quad (4)$$

and that the probability per unit time that the vacancy will re-evaporate from the dislocation before it finds an ultimate trap is

$$v_e \exp(-E_e/kT)$$

in which the activation energy E_e for evaporation will be taken to be the sum of the binding energy E_d of the vacancy to an average position on the dislocation plus the activation energy E_m for the migration of the vacancy in the perfect region of the lattice. The inclusion of E_m is made necessary by the fact that the vacancy cannot be regarded as free of the dislocation until it has passed over a barrier of height E_m relative to the stable position in the perfect regions of the crystal. Thus, we assume

$$E_e = E_d + E_m.$$

We may expect the frequency factors v_j , v_{jd} , and v_e to be closely alike at near 10^{13} sec^{-1} .

We readily see that the average time τ_s required by a vacancy which is attached to a dislocation to migrate to the ultimate sink, assuming it does not re-evaporate, is approximately

$$\tau_s = \alpha (n_d/n_t)^2 (1/v_{jd}) \exp(E_{md}/kT)$$

in which α is a dimensionless factor near unity, approximately equal to $(2/\pi^2) \ln(16/\pi^2)$.

The probability that a vacancy which has been captured by a dislocation at an average point will remain on the dislocation until it finds an ultimate sink and is annihilated is easily seen to be

$$P_r = \frac{1}{1 + \alpha (n_d/n_t)^2 (v_e/v_{jd}) \exp[(E_{md} - E_e)/kT]}.$$

This will be unity at sufficiently low temperatures if

$$E_e = E_d + E_m > E_{md},$$

a condition which should be amply satisfied since E_m is presumably large than E_{md} . The temperature $T_{1/2}$ at which the probability reduces to 1/2 is readily found to satisfy the relation

$$kT_{1/2} = (E_e - E_{md}) / \ln [\alpha (n_d/n_t)^2 (v_e/v_{jd})]. \quad (1)$$

For illustrative purposes, we may assume that $v_e/v_{jd} = 1$ and that $\alpha (n_d/n_t)^2 = 10^6$. $T_{1/2}$ is then 500° K if

$$E_e - E_{md} = 6900^\circ k = 0.59 \text{ ev}. \quad (1)$$

value is in the range we might expect in gold if $E_{m1} \approx E_m/2 \approx 0.4$ ev and $E_d \approx 0.3$ ev. However, our estimate of the denominator in (10) may be substantially in error.

My colleague, Professor R. THOMSON, to whom I am indebted for an extensive discussion of the contents of this paper, has pointed out to me that it is possible to obtain an estimate of the quantity $E_e - E_{md}$ appearing in Eq. (10) and in the preceding equations by use of the value of the activation energy for self-diffusion along dislocations in silver E_{Dd} obtained by HOFFMAN and TURNBULL [7]. The value they found is about 0.9 ev. We shall assume that the value for gold is about the same. This activation energy may be expressed in the form

$$E_{Dd} = E_f - E_d + E_{md}. \quad (12)$$

us

$$E_e - E_{md} = E_m - E_{Dd} + E_f \quad (13)$$

which only measured quantities appear. The value for gold is about 0.9 ev, we may adopt the value of E_{Dd} for silver.

This example shows that it is very unlikely that P_s is unity near 1200° K if n_s is substantially smaller than n_d . Thus, it would be exceedingly interesting to determine the density of sources which generate vacancies at elevated temperature, say at 700° C or above, in order to see if this density is markedly smaller in the value of the density of sinks which seem to be operative at 40° C, that is 10^{15} or 10^{16} per cc. In principle, at least, it should not be difficult to determine the density of sources at the elevated temperature by determining the length of time required to produce the equilibrium density of vacancies. Such experiments are being planned at this laboratory. If successful, they should give us information concerning the number of jumps a vacancy makes between birth and death at temperatures normally employed in diffusion experiments, a parameter of great interest in connection with the KIRKENDALL effect [8] and related experiments.

REFERENCES

- Z. GYULAI and D. HARTLY, Z. Physik, **51**, 378, 1928 ; Z. GYULAI, ibid, **78**, 630, 1932.
- F. SEITZ, Phys. Rev., **80**, 239, 1950 : Advances in Physics, **1**, 43, 1952.
- D. B. FISHBACK and A. S. NOWICK, Phys. Rev., **99**, 1333, 1955.
- G. CHIAROTTI, to appear in The Physical Review, probably July 15, 1957.
- J. BAUERLE and J. S. KOEHLER, to appear in The Physical Review. See Bull. Amer. Phys. Soc. **II**, **2**, 145, 1957.
- B. OKKERSE, Phys. Rev., **103**, 1246, 1956.
- R. E. HOFFMAN and D. TURNBULL, J. App. Phys., **22**, 634, 1951 ; D. TURNBULL, Conference on Defects in Crystals, The Physical Society, London, p. 203, 1955.
- See, for example, F. SEITZ, Acta Met., **1**, 355, 1953 ; J. Phys. Soc. Japan, **10**, 679, 1955.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ИСТОЧНИКАМИ ДИСЛОКАЦИЙ И ВАКАНСИЙ

Ф. СЕЙТЦ

Р е з ю м е

Автор выясняет роль дислокаций, исходя из эффекта давления, обнаруженного Дьюлаи—Гартли. Произведен расчет относительно времени жизни источников вакансий и ловушек, образующихся вдоль линии дислокации.

THE RÔLE OF HUMUS IN THE GEOCHEMICAL ENRICHMENT OF U IN COAL AND OTHER BIOLITHS*

By

A. SZALAY**

INSTITUTE FOR NUCLEAR PHYSICS OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, DEBRECEN

(Received 15. VII. 1957)

The author's investigations established that the enrichment of U in peats, coals and other bioliths is caused by adsorption on the humic acid content of them. Adsorption isotherms have been measured and numerically evaluated. The adsorption itself is actually a cation exchange process. The enrichment factor of 1 : 10 000 agrees well with the quotient of the concentration of U in bioliths and natural waters.

Hungary is not abundantly supplied with energy resources. Hydroenergy practically negligible, coal-reserves would last probably for another fifty years and are endangered by a growing industrialisation.

My collaborators and myself of the Physical Institute of the University Debrecen began the search for U in 1947. The first moderate success came in 1949 [1] when we measured at random some coal strata near the town of Mátészecs, which is one of the two existing granitic areas in Hungary. Presently we were able to ascertain that most of the coal fields of the Transdanubian territory of Hungary contain about 60—70 grams of U per ton coal on an average, occasionally, as an exception, even as high as 200 grams/ton [2], [3]. This concentration seemed to be too low from the economical standpoint, but it is about twenty times higher than the average U concentration in the Earth's crust (about 4 grams/ton). At the time of these investigations there were no similar results known by us or else published in the literature. Recently, many similar findings of uraniferous coals have been reported from the U.S.A. and elsewhere, especially during the Geneva Conference [5].

The uraniferous coal fields of Hungary are situated in all cases in the vicinity of granitic areas within their detritus zone. Other Hungarian coal fields are entirely inactive. Young lignites are always inactive in Hungary [2], [3]. It seemed that granites are the primary sources of U, which had got into solution by chemical erosion of the rocks and was carried by water into the then existing shallow seas in this part of Hungary. The accumulating plant debris and peat have concentrated the U by some unknown process having become in this

* Carbonaceous sedimentary rocks.

** Lecture delivered by the author to the Royal Inst. of Technology, Stockholm, in Oct.

manner fixed in the coal fields. I became interested in this mysterious concentration process, as it seemed to be quite a general law of the geochemistry of U.

I. V. VERNADSKIY [6] and other geochemists [7] stated long ago that U has the tendency to concentrate in plant debris and bioliths. It is very probable that it was the same process which has concentrated U in the fossils of carnotite fields, in the colmshales of Sweden and in the subbituminous coals in Hungary and elsewhere. In 1951 I carried out a series of laboratory experiments [2], [3] based on the working hypothesis that U is not concentrated by the living plants, but by the decaying plant debris. I want to give a short report on these experiments which brought a quick success towards the end of 1951. More recent experiments up to this year corroborated and further developed the first results.

I observed that the geologically youngest forms of coal, like peat and lignite, adsorb U extremely quickly even from very dilute solutions. If we shake one gram of peat in a 50 cm³ flask with a very dilute (some microequivalents/cm³) aqueous solution of uranyl nitrate, U disappears from the water within a few seconds. The phenomenon itself seems to be a surface adsorption, as the velocity is very high and the peat becomes saturated when about one milliequivalent (cca 100 mg of U) is added per gram of peat.

Our first deliberations aimed at finding out, which component of peat could be made responsible for the adsorption. Tannin, phenolic compounds etc. were considered, as they are known to give some coloured insoluble compounds with U. These considerations were abandoned as soon as I realized the fact that peat and lignite consist for the most part of humic substances (humic acids) which are known to show an adsorptive property in relation to some cations (Ca^{++} , K^+ , $(\text{H}_4\text{N})^+$) of the soil. When I extracted a complex mixture of humic acids from the peat, they showed about the same adsorptive property as did peat. A commercial preparation, Acidum Huminicum showed the same adsorptive property in relation to U.

We carried out investigations on the exact nature of this adsorption. If we shake one gram of (weighed dry) standardized and purified peat with various amounts of uranyl-nitrate in an aqueous solution, quite soon a state of equilibrium will set in (Fig. 1). If we separate the peat from the water by means of a vacuum filter funnel and determine the U content of both, we obtain a regular adsorption isotherm. (Fig. 2). The isotherm has a very steep rise at extremely low U concentrations and it becomes soon saturated. A mathematical analysis of the measured points then demonstrated that the isotherm could be — at least formally — very well represented by the Langmuir theory of adsorption.

Let us denote the quantity of U which is maximally adsorbable to one gram of peat (N_∞) in milliequivalents. Let the quantity actually adsorbed in equilibrium be N , at the concentration (c) of U in water in milliequiv./cm³.

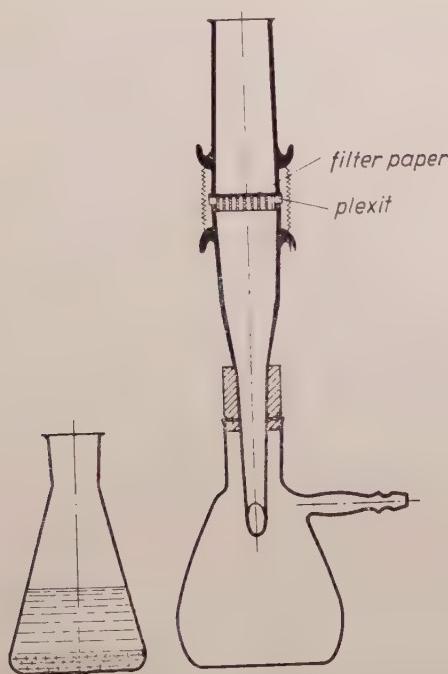


Fig. 1. Simple apparatus for investigations of the adsorption of U on humus

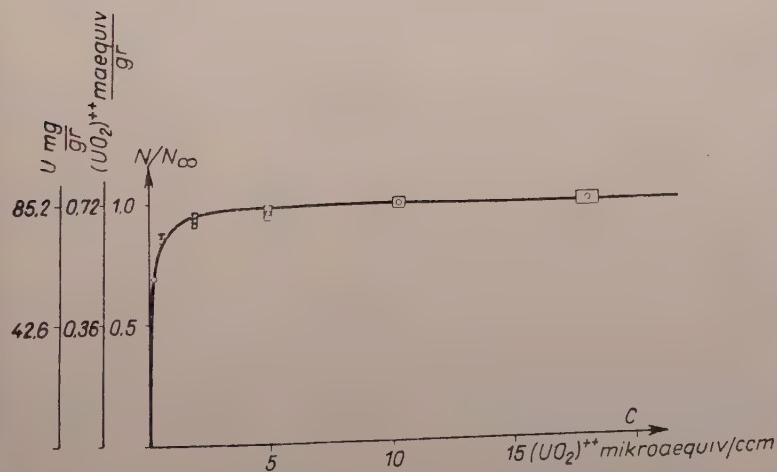


Fig. 2. The adsorption isotherm of $(\text{UO}_2)^{2+}$ to peat. Ordinate: equilibrium-concentration $(\text{UO}_2)^{2+}$ on peat. Abscissa: equilibrium-concentration of $(\text{UO}_2)^{2+}$ in the water phase

Following the logical steps of Langmuir, we assume that the quantity of U adsorbed during the time dt to one gram of peat (dN) is proportional to the concentration (c) as well as to the relative abundance of the still unoccupied places :

$$dN = \alpha \cdot c \left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) dt.$$

This assumption implies the saturability of the finite surface by a monomolecular layer.

The second assumption involves the reversibility. We assume that the quantity of ions released (dN') per dt time from the adsorption of the given quantity of peat is proportional to the relative ratio of the occupied places

$$dN' = \beta \cdot \frac{N}{N_\infty} \cdot dt.$$

In the state of equilibrium $dN = dN'$, which means

$$\alpha \cdot c \left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) dt = \beta \frac{N}{N_\infty} dt.$$

Let us now replace the two constants by one, yielding $\alpha = \frac{\beta}{c}$ and then rearranging the equation :

$$N = N_\infty \frac{\alpha \cdot c}{1 + \alpha \cdot c} \quad \text{or} \quad \frac{N}{N_\infty} = \frac{ac}{1 + ac} \quad (\text{reduced form}).$$

It is obvious, that at extremely low concentrations ($ac \ll 1$) $\frac{N}{N_\infty} = ac$ and $\frac{N}{c} = N_\infty a = \operatorname{tg} \varphi = \text{enrichment factor.}$

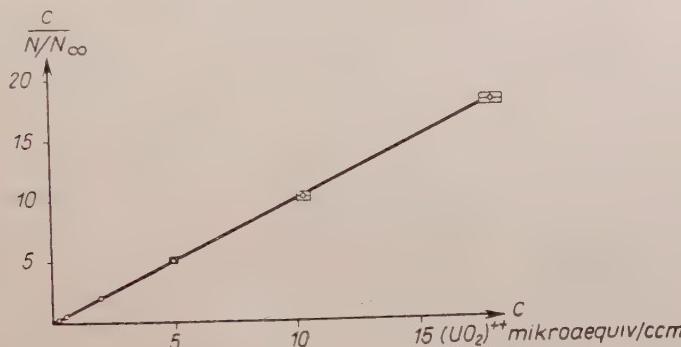
If we transform the Langmuir adsorption formula into a linear form, the measured points will fit very well into a straight line (Fig. 3)

$$c \frac{N_\infty}{N} = \frac{1}{a} + c.$$

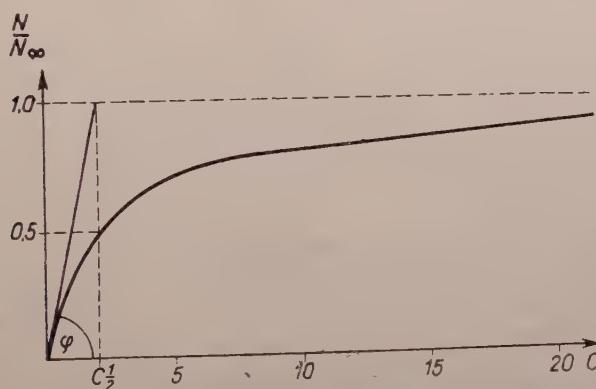
The adsorption characteristics of a given peat preparation may be determined and expressed now by two numbers. One of these is the adsorption (saturation) capacity, which is of the order of about 0,7 milliequivalent of U/gram of peat or even less for geologically older coals (bituminous coal, anthracite). The other number expresses actually the tangent of the steep rising portion

isotherm. (Fig. 4). This is the quotient of the equilibrium-concentration in peat and (c) in water when applying low concentrations. It has the value about 10,000 which means that in adsorption equilibrium at low concentrations (saturated) the U concentration is 10000 times higher in peat than in water. I call this number in the following "enrichment factor".

Although the adsorbing property of humic acids in relation to some cations has been well known for a long time in soil chemistry, the adsorption quotient



3. Linear representation of the adsorption isotherm of $(\text{UO}_2)^{++}$ to peat, according to Langmuir's equation. (The measured points fit well into a straight line)



4. The real meaning of the two characteristic constants of a Langmuir adsorption isotherm

enrichment factor) was much lower for Ca, etc. than I observed for U. This usually high enrichment factor is probably caused by the high atomic weight and high valency of the uranyl ion. Our recent experiments carried out on the adsorption of other cations of various atomic weights and valencies also seem to justify this assumption.

In the foregoing I used the term "adsorption" somewhat irresponsibly, perhaps formally. This terminology was used preliminarily, because the uranyl

ions disappear very quickly from the solution and the isotherms are shown a very definite saturation. I used the Langmuir interpretation of the phenomenon itself in rather a formal and not a deeper sense.

I wish to emphasize that no supposition whatsoever is implied by the formal theory relating to the kind of forces responsible for the fixation of uranyl cations to the colloidal humus surface. They could possibly be for example Van der Waals forces on a definite surface, or a definite number of free valencies in a given quantity of humic acids.

A series of our investigations showed that the fixation of the uranyl ions is not a physical adsorption, but definitely a cation exchange process.

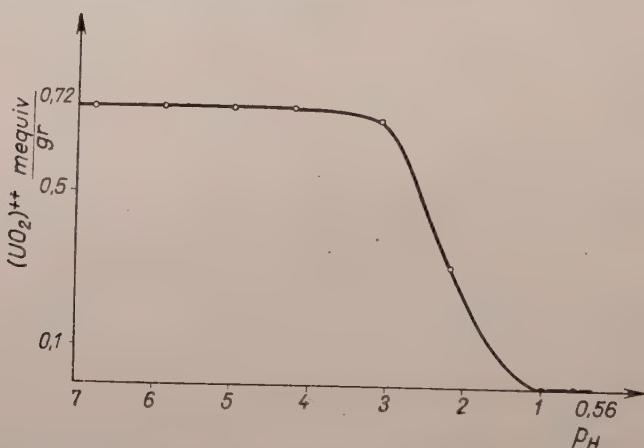


Fig. 5. The liberation of $(\text{UO}_2)^{2+}$, adsorbed to peat, by H^+ as function of pH . Ordinate: concentration of $(\text{UO}_2)^{2+}$ withheld by peat. Abscissa: pH of dilute acid, with which the peat first saturated with $(\text{UO}_2)^{2+}$, was shaken

If we shake a very dilute uranyl nitrate solution with a purified peat preparation and filter it, then the water becomes more acidic than it was before the adsorption. This fact indicates that in this process the uranyl ions are exchanged for the H ions of the humic acid.

If we saturate peat with uranyl ions and try to wash it out with distilled water, it seems to be irreversibly fixed. But if we use instead of distilled water some samples of a dilute acid with increasing H-ion concentration, then we may observe that uranyl ions are exchanged and liberated in this manner between $\text{pH} = 3-1$. (Fig. 5).

Further experiments showed that the adsorbed uranyl ion can be easily exchanged by cations even of higher valency and high atomic weight (f. Th^{+4} , La^{+++}).

During the long process of coalification (tens of millions of years) the fixed U may have undergone secondary changes, e. g. by having been reduced

H_2S , etc. The geologically fixed natural U content of coals were found not be exchanged easily for other cations. It is leached out by acids of lower pH .

Let us now discuss the chemical structure of humic acids in so far as it known from the literature. Peat consists largely of humic acids. It contains a smaller proportion bituminous, waxy and resinous substances from which it can be easily purified by repeated washing with benzene and alcohol. We applied this process to purify our preparations. Cellulose and hemicelluloses play a negligible part in the adsorption. Humic acids derive according to the coalification theory of Fischer and Schrader from the lignine part of the plant substances. They are very resistant — in the reducing atmosphere of the soil or under water — to chemical or microbiological attacks. Humic acids are not exactly defined in the molecular structure. Molecular weight is in the order of about 1000. They have a polyaromatic skeleton structure with methoxyl, carboxylic, enolic and some other groups which are bound to it. The chemical character is not modified much by changes in the polyaromatic structure, but it is chiefly determined by the polar groups on it. The H-ions of the carboxylic, phenolic and perhaps of some other groups may dissociate and this is the very cause of the acidic character of humic acids. It is obvious that the uranyl ions are adsorbed by humic acid colloids through the exchange of H-ions.

The fixation of the U by a cation exchange process appeared to be of an adsorptive character only for the following reasons :

The affinity of the humic acids for uranyl ions is stronger than for H-ions. We have in fact observed (see Fig. 5) that when a humic acid preparation was saturated with U, the uranyl ions could be exchanged for H-ions only incase when the H-ions were present in a higher concentration. Usually shallow sea waters in contact with decaying plant substances (peat) are moderately acid, having a pH of about 5—6,5. At this acidity U is overwhelmingly adsorbed and the H-ions are expelled.

Laboratory experiments and arguments supply satisfactory explanations of phenomena occurring in nature only if we can prove an immediate correlation between them. In the following I hope to be able to demonstrate that the geochemical enrichment of U in nature from moor and sea waters is definitely accomplished by the adsorption isotherm of the U to humic acids.

It is well known that the average concentration of U in the Earth's crust amounts to 4 grams/ton (Clarke no.). If we compare the U content (10—100 $\mu\text{g}/\text{ton}$) of uraniferous bioliths with the Clarke number, then we see that there exists a geochemical enrichment factor of about 25.

These concentrations are in surprising contrast to the low U concentration in natural waters. B. KARLIK and collaborators [9], [10] have found the U concentration to be between 0,15—1,5 mg/ton in the water of the seas. They give the average concentrations of the oceans a value of 2 mg/ton. D. C. STEWART and W. C. BENTLEY have found 2,5 mg U/ton in the Pacific Ocean. My collabora-

tors are carrying out large scale analyses in the water of rivers, fountains and wells of Hungary. They are finding values between 0,1—10 mg U/ton, and in the neighbourhood of uraniferous territories sometimes even as high as 10 mg/ton. If the results of the experiments carried out in our laboratory on humus preparations could be generalized for dimensions and conditions existing in nature, then concentrations — existing in nature — ought to fit onto the determined isotherm. The concentrations are much smaller in nature than in the laboratory and they are certainly at the initial portion of the isotherm, which can be approximated by a straight line. (Fig. 6). The abscissa of the Fig.

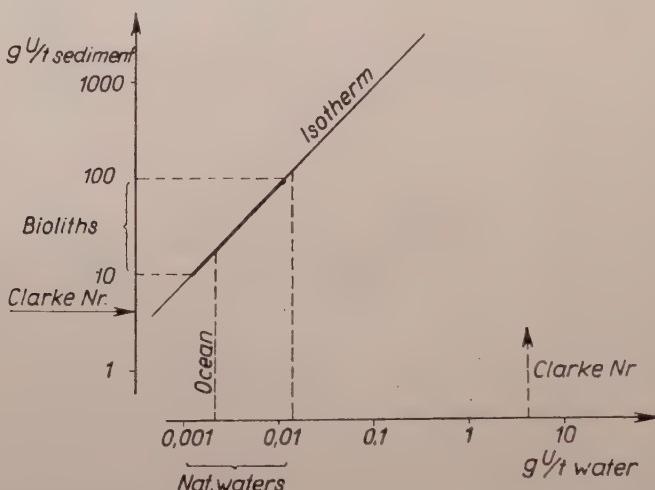


Fig. 6. Correlation between the $(\text{UO}_2)^{++}$ concentration of natural waters and bioliths with the adsorption isotherm of $(\text{UO}_2)^{++}$ on peat

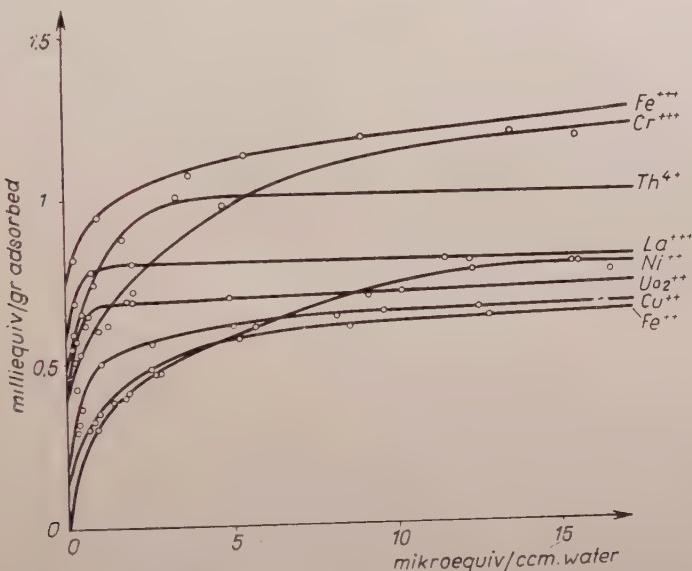
shows the U concentration of natural waters, while the ordinate shows the concentration in the organic carbonaceous sedimentary stones, the so-called bioliths; both in a logarithmic scale.

The straight line represents the adsorption enrichment factor determined by us on purified peat preparations. It can be clearly seen that the order of magnitude of the concentration in natural waters agrees very well with the order of magnitude of the concentration in the uraniferous bioliths. It is well known that it is not only the shallow moor waters which are in a steady contact with humus-rich sediments (peat). The excellent work of S. A. WAKSMAN "Humus" deals with the widely spread occurrence of humus in all natural water sediments. The sediments of the Ocean may contain from a few to several percent of humus in the bays. The humus content of the peat sediment of shallow moor waters is much higher.

I hope that the above experiments and considerations are sufficiently convincing and that the natural law of the geochemical enrichment of U in s and some other bioliths seems to be satisfactorily explained.

Perhaps it is not superfluous to express these natural laws in the following condensed form :

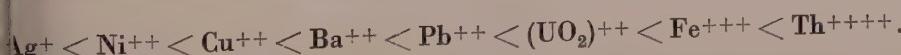
1. The enrichment of U in coals and other bioliths (carbonaceous sedimentary strata) is caused by the adsorption of U on their humic acid content. This adsorption is a cation exchange process (SZALAY 1952 [2], [3]).



7. The adsorption isotherms of various cations on a peat preparation (Some seem not to follow the Langmuir-formula)

2. The Earth's natural water basins (lakes, seas and oceans) are approximately in an adsorption equilibrium with the humic acid content of their sediments regarding their U content (SZALAY 1954 [4]).

We carried out a series of investigations concerning the adsorption of other cations on purified peat. The cations, investigated up to now can be ordered in a sequence according to their adsorption enrichment factor :



Each member of this sequence is more strongly adsorbed than its left neighbour. Each member of this sequence is readily expelled by its right neighbour in a cation exchange column, filled with peat.

One of my collaborators, Miss ILONA SZABÓ is now determining the adsorption isotherms of various cations on humus. The isotherms demonstrate that adsorption capacity of a given peat preparation is approximately (but exactly) the same for various cations of various valency (Fig. 7). Some cations do not follow the Langmuir formula.

The enrichment factors vary widely in their conformity with the above sequence. The enrichment factor is first of all determined by the ionic valency and secondly by the atomic weight, with possible exceptions.

It seems that the geochemical laws explained above may be extended to some other cations of high valency and of high atomic weight.

As a nuclear physicist, I am afraid I have to give some explanation having gone too deeply into this very puzzling problem, seeing that it is a geochemical one. I must admit that it was not merely the unknown natural phenomenon which attracted me so much for several years to this field. U is a future energy source for mankind. Its more concentrated ores are not too abundant and exist only in a few countries. Making a guess at the quantity of known U resources of mankind, we shall find that the quantity of ores about 1% can be expressed in 10^5 ton U of units :

$c > 1$	% pitchblend etc.	10^5 tons of U,
$1\% > c > 0,1$	% carnotites	10^6 tons of U,
$0,1\% > c > 0,001\%$	uraniferous bioliths	10^7 tons of U.

In the U content of the bioliths is stored the most part of mankind's energy resources. In our days their extraction is not economical, but it is the margin of economical extractability.

By throwing light on this mysterious phenomenon of the geochemical enrichment of U in these ores, we may arrive at the discovery of a more economical way of extraction.

LITERATURE

1. S. SZALAY and A. FÖLDVÁRI, Magyar Tud. Akadémia III. Oszt. Közleményei (Communications of the III. Class of the Hung. Acad. of Sci.), I, 60, 1950.
2. S. SZALAY, Magyar Tud. Akadémia VI. Műszaki tudományok Oszt. Közleményei (Communications of the Technical VI. Class of the Hung. Acad. of Sci.), V, 167 1952.
3. S. SZALAY, Acta Geologica Hungarica (of the Hung. Acad. of Sci.), II, 299, 1954. (Manuscript received July 17, 1952.)
4. S. SZALAY, Magyar Tud. Akadémia III. Oszt. Közleményei (Communications of the Class of the Hung. Acad. of Sci.), IV, 327, 1954.
5. Geneva Conference, 1955. VI.
6. W. I. VERNADSKIJ, Geochemie in ausgewählten Kapiteln. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1930.
7. F. HESS, Econ. Geol., 9, 686, 1914.
8. S. A. WAKSMAN, Humus, (Baltimore 1938) pp. 294—298, 313—323.
9. E. FÖYN, B. KARLIK, H. PETTERSON and E. RÓNA, Göteborgs Kgl. Vetenskaps Vitterksamhäll. Handl. 6, No. 12.
10. E. FÖYN, B. KARLIK, H. PETTERSON and E. RÓNA, Nature, 143, 245, 1939.

ОЛЬ ГУМУСА В ПРОЦЕССЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ УРАНИЯ
В УГЛЕ И В ДРУГИХ БИОЛИТАХ

Ш. САЛАИ

Р е з ю м е

Исследования автора показали, что обогащение U в торфе, в угле и в других биолитах обусловлено адсорпцией гуминовой кислоты, содержащейся в них. Были измерены квадратичные изотермы и произведены их численные расчеты. Сама адсорпция является процессом катионного обмена. Фактор обогащения 1 : 10 000 хорошо согласуется с концентрацией U в биолитах и природных водах.



ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STRUKTUR UND DEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DES GLASES I

Von

I. NÁRAY-SZABÓ

MISCHES ZENTRALFORSCHUNGSIINSTITUT DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN,
BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen 20. VII. 1957)

1. Nach unserer heutigen Auffassung beruht die Struktur der Gläser auf einem räumlich
ndlichen Tetraedergerüst von gerüstbildenden Oxyden (SiO_2 , B_2O_3 , BeO , Al_2O_3 , P_2O_5),
ntuell mit Einschaltung von BO_3 -Dreiecken. Dieses Gerüst ist nicht periodisch, also nicht
tallin. In den Lücken können verschiedene Kationen Platz nehmen, wodurch die verschiede-
Gläser entstehen.

2. Aus der Analyse und Dichte von mehreren hundert Gläsern habe ich das auf ein O^- -Ion
ende absolute Volumen v berechnet. Dies ist in sehr engem, im untersuchten Gebiet linearen
ammenhang mit der Zahl

$$R = \text{O}/(\text{Si} + \text{B} + \text{Be} + \text{Al} + \text{P}),$$

die Symbole die Grammatomzahl des betreffenden Elementes bedeuten.

3. Bei einfachen gerüstbildenden Oxyden (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) beträgt v im glasigen
tand $21,1$ — $22,7$ Å³.

4. Für SiO_2 — B_2O_3 -Gläser ist die Gleichung

$$v = 3,8 R + 15,3$$

einer maximalen Abweichung von 0,4% gültig.

5. Für Natriumsilikatgläser gilt die ähnliche Gleichung

$$v = 3,8 R + 14,9$$

schen $R = 2,05$ — $3,05$, mit einem maximalen Fehler von 0,46%.

Für Kaliumsilikatgläser ist die Gleichung

$$v = 12 R - 1,2$$

schen $R = 2,14$ — $2,49$ mit einem maximalen Fehler von 0,7% gültig.

6. Ähnliche Gleichungen habe ich für CaO — SiO_2 - und SrO — SiO_2 -Gläser gefunden. Auch
Bleigläser kann man v durch eine Gerade approximieren.

7. Wird in Natronsilikatglas MgO , CaO , SrO oder BaO eingetragen, so wird v gegenüber
des reinen Natronsilikatglases mit demselben R linear mit der Grammionenzahl des zugege-
en Oxyds verringert, bei PbO finden wir dagegen eine Vergrößerung. ZnO wirkt weniger als
 O ; Bi_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 sehr stark. Bei Kalisilikatgläsern übt auch PbO eine stark zusam-
mehende Wirkung aus, sowie MgO , CaO und BaO .

8. Diese Tatsachen kann man auf Grund der Gerüststruktur in der Weise deuten, dass
desto kleiner wird, je mehr die einzelnen Tetraeder des Gerüstes mit gemeinsamen O^- -Ionen
ammenhängen; die Vernetzung wird durch R gemessen. Ist nur von gerüstbildenden Oxyden
ihren gemischten Gläsern die Rede, so ist der Wert von v durch R bestimmt. Bei Anwesen-
von gerüstmodifizierenden Kationen (Alkali-, Erdalkali-, Pb^- , Zn^- , Bi^- , Ti^- und Zr -Ionen)
d v proportional mit ihrer Menge verkleinert bzw. vergrößert, wo jedem Ion ein bestimmter
tor in Natronsilikatgläsern und ein anderer Faktor in Kalisilikatgläsern zukommt. Die
toren hängen eng mit dem Ionenradius und mit der Ladung des Ions zusammen.

Heute kann die Auffassung von ZACHARIASEN betreffend der Struktur der Gläser als allgemein angenommen betrachtet werden [1]; sie wurde durch WARREN und Mitarbeiter experimentell bekräftigt [2]. Demzufolge beruht die Struktur der anorganischen Gläser d. h. Silikat-, Beryllat-, Borat-, Alumin- und Phosphatgläser bzw. der aus solchen bestehenden gemischten Gläsern auf einem räumlich unendlichen Gerüst von tetraedrischen XO_4 -Gruppen, wo einzelne Tetraeder, die aus der Kristallchemie bekannten SiO_4^- , BeO_4^- , BO_4^- , AlO_4^- und PO_4^- -Radikale durch gemeinsame Sauerstoffionen zusammenhängen, aber die Periodizität d. h. das wesentlichste Merkmal der Kristalle fehlt. Die gerüstbildenden Si-, Be-, B-, Al- und P-Atome sind durch halbkovalente Bindungen an die Sauerstoffionen gebunden. Bor kann auch dreieckige BO_3 -Ionen bilden. — In den Hohlräumen des Gerüstes können gerüstmodifizierende Kationen Platz nehmen, also Alkali-, Erdalkali-, Blei- und die seltener vorkommenden Zn-, Bi-, Ti-, Zr-, Sb-, Mn- usw. Ionen. Dadurch kommen die verschiedenen Gläser zustande, obzwar die Oxyde der gerüstbildenden Atome (mit Ausnahme von Al_2O_3) selbst und ihre Gemische auch Gläser bilden können. Die gerüstmodifizierenden Ionen bringen weitere O-Ionen in das Gerüst mit, wodurch ein Quotient aus Sauerstoffionen und Summe der gerüstbildenden Ionen

$$R = O/(Be + B + Al + Si + P),$$

welcher für das Gerüst sehr charakteristisch ist, geändert wird.*

Wenn wir diese Auffassung ausführlicher bearbeiten, können wir einen tieferen Einblick in die Struktur der Gläser gewinnen. Es ist offenbar, daß der Wert von R einen entscheidenden Einfluss ausübt, da er ein Mass der Vernetzung ist.

Auf Grund von zahlreichen Literaturangaben habe ich untersucht, auf welche Weise die verschiedenen Eigenschaften des Glases von den prozentuellen Anteilen der bildenden Oxyde und von R abhängen.

I. Die Dichte des Glases

Es fanden sich schon Ende des vorigen Jahrhunderts Bestrebungen, welche die Eigenschaften des Glases mit seiner chemischen Zusammensetzung in Zusammenhang bringen wollten. Die älteren Autoren, wie WINKELMANN und SCHOTT [3], HOVESTADT und EVERETT [4] u. a., sowie zahlreiche neuere Autoren (z. B. [5]), bemühten sich, die Dichte von Gläsern aus der Zusammensetzung mittels der Formel

$$\frac{100}{D} = \frac{x'}{d'} + \frac{x''}{d''} + \dots + \frac{x^{(n)}}{d^{(n)}}$$

* Die chemischen Symbole bedeuten hier Grammatome.

berechnen, wo D die Dichte des Glases bedeutet, $x', x'' \dots$ die prozentuellen Teile der einzelnen Oxyde im Glas, und $d, d'' \dots$ die für die einzelnen Oxyde tigen Konstanten sind. Diese Konstanten sind für dasselbe Oxyd bei den verschiedenen Autoren ziemlich verschieden. Wenn man aber auf Grund der Gleichung (1) mit geeigneten Konstanten die Dichte des Glases und eventuell auch andere physikalische Eigenschaften berechnen könnte, dann wäre das als im wesentlichen ein Gemisch der Oxyde. Freilich sind die aus Gleichung (1) berechneten Dichten sogar in einfachen Fällen ungenau, und in komplizierteren Fällen ist der Fehler bedeutend grösser.

Viele andere Tatsachen sprechen auch gegen die primitive Auffassung, welche die Grundlage von Gleichung (1) bildet, so dass sie heute bereits garnicht mehr in Frage kommt.

Neuere Forscher, namentlich HUGGINS und Mitarbeiter [6, 7, 8], weiterhin STEVELS [9, 10, 11] und eine gemeinsame Mitteilung dieser Verfasser [12] haben besser brauchbare Gleichungen, die auch in ziemlich komplizierten Fällen das Volumen V , welches nach ihrer Definition das Volumen der ein Grammatom Sauerstoff enthaltenden Glasmenge ist, mit einem Fehler von weniger als 2% berechnen gestatten. HUGGINS bemüht sich, seine Gleichungen auch theoretisch zu begründen; diese Gleichungen enthalten sehr viele Konstanten und diese sind für verschiedene R -Werte verschieden. Man kann natürlich mit solchen, viele Konstanten enthaltenden Gleichungen eine gute Übereinstimmung erreichen, aber ihr Gebrauch ist sehr mühsam, und die theoretische Deutung nicht befriedigend. Die einfachere Gleichung von STEVELS ist nur innerhalb gewisser Grenzen gültig; sie gibt das durch ihn definierte V in den meisten Fällen mit einem Fehler von weniger als 2%.

In meinen eigenen Berechnungen lege ich das auf ein O^- fallende absolute Volumen v zu Grunde, welches leicht bestimbar* und wie schon BRAGG und EST [13] dargelegt haben, sehr charakteristisch für Silikate ist. In Strukturen, die auf einem dichtestgepackten Sauerstoffionengitter beruhen, ist v rund $0,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ oder $14,0 \text{ \AA}^3$, in der Tat wird aber dieser Wert nur selten angehört, z. B. in MnO_2 $13,9 \text{ \AA}^3$, in Al_2O_3 $14,2 \text{ \AA}^3$, in BeO $13,8 \text{ \AA}^3$, aber in MgO schon $18,6 \text{ \AA}^3$ usw. Im Tiefquarz ist v $18,8 \text{ \AA}^3$, dagegen im Quarzglas $22,7 \text{ \AA}^3$, also das spezifische Volumen eines glasigen Stoffes im allgemeinen grösser als das des kristallisierten, d. h. geordneten Stoffes.

Ich habe für mehrere hundert einfache und zusammengesetzte Gläser berechnet. Die Ergebnisse für reine Silikatgläser bzw. für auch andere gerüstbildende Ionen enthaltende Silikatgläser werden im folgenden gegeben.

* Die Berechnung wird wie folgt durchgeführt: Aus der Dichte erhalten wir das Volumen von 100 g Glas; aus der Analyse kann man berechnen, wieviel Mole SiO_2 , Na_2O usw. darin enthalten sind. Die Summe ihrer O^- -Grammionen mit $6,025 \cdot 10^{23}$ multipliziert ergibt die absolute Zahl der O^- -Ionen in 100 g Glas und damit v .

a) *Gerüstbildende Oxyde*

Die Dichte von Quarzglas beträgt $2,203 \text{ g/cm}^3$, daher ist $v = 22,70 \text{ \AA}^3$. — Die Dichte des Bortrioxyd-Glases wird durch den eventuellen geringen Wassergehalt stark beeinflusst; die als zuverlässigst erscheinende Zahl ist $1,812 \text{ g/cm}^3$ bei 25° , daraus $v = 21,16 \text{ \AA}^3$. Aluminiumoxyd kann man in glasigem Zustand nicht erhalten. — Die sog. amorphe, metastabile Modifikation des P_2O_5 hat eine Dichte $2,30 \text{ g/cm}^3$, woraus $v = 21,34 \text{ \AA}^3$. Es gibt aber auch P_2O_5 -Glas mit $v = 21,10 \text{ \AA}^3$.

Tabelle 1

Volumina v von gerüstbildenden Oxyden in glasigem bzw. amorphem und kristallisiertem Zustand

Verbindung	Dichte g/cm^3	Volumen v pro $\text{O}^{=}$ -Ion, \AA^3
SiO_2 -Glas.....	2,203	22,70
« α-Quarz	2,646	18,85
« β-Quarz	2,536	19,74
« β-Cristobalit	2,328	21,48
« β-Tridymit	2,280	21,88
B_2O_3 -Glas	1,812	21,16
« kristallisiert	2,46	18,92
P_4O_{10} metastabil, kristallisiert	2,30	20,48
« Glas (KORDES [14])	2,235	21,10

Durch Zusammenschmelzen von SiO_2 und B_2O_3 kann man Gläser bereiten, deren Dichte und v -Werte in Tabelle 2 ersichtlich sind.

Tabelle 2
 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ Gläser [15]

SiO_2 %	B_2O_3 %	Dichte g/m^3	Volumen von 100 g	$\text{O}^{=}$ -g-Ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{=}$ -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
6,46	93,54	1,860	53,9	4,241	1,519	21,03	21,02	-0,0
9,99	90,01	1,868	53,6	4,202	1,527	21,10	21,15	+0,0
14,81	85,19	1,884	53,0	4,158	1,546	21,17	21,23	+0,0
24,45	75,55	1,913	52,2	4,070	1,591	21,32	21,30	-0,0
38,03	61,97	1,961	51,0	3,931	1,632	21,51	21,45	-0,0
45,51	54,49	1,987	50,4	3,865	1,663	21,64	21,57	-0,0
52,17	47,83	2,003	49,93	3,797	1,693	21,82	21,69	-0,1
57,24	42,76	2,022	49,46	3,792	1,719	21,89	21,78	-0,0

Die Werte der vorletzten Spalte sind mit der Gleichung

$$v = 3,8 R + 15,25 \quad (2)$$

rechnet und stimmen sehr gut mit den gemessenen v überein, die maximale Differenz ist 0,59%. Man sieht, dass v mit R linear geht; auf $R = 1,50$ extrapoliert (B_2O_3) ist $v = 20,95 \text{ \AA}^3$ (experimentell $21,16 \text{ \AA}^3$) und für $R = 2,00$ extrapoliert (SiO_2) $v = 22,85 \text{ \AA}^3$ statt der gemessenen $v = 22,70 \text{ \AA}^3$, der Fehler ist so hier auch weniger als 1,0% bzw. 0,7%.

Für $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Gläser gibt es nur eine Bestimmung: das spezifische Gewicht des glasigen Mullits, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, beträgt $2,54 \text{ g/cm}^3$ [16] also $v = 21,42 \text{ \AA}^3$. Da hier $R = 1,625$ ist, stimmt der mit Gleichung (2) berechnete Wert $v = 21,43$ vorzüglich mit dem Experiment überein.

b) Alkalisilikatgläser

Von den durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Alkalioxyde bzw. Karbonate darstellbaren Gläsern sind nur die Natron- und Kalisilikatgläser genauer bekannt, die grosse industrielle Bedeutung besitzen.

Für reine Lithiumsilikatgläser ist nur eine Angabe vorhanden: die Dichte des glasigen Li_2SiO_3 beträgt $2,330 \text{ g/cm}^3$ [16a]; bei $R = 3,00$ ist also $v = 21,36 \text{ \AA}^3$.

Natriumsilikatgläser. In Tabelle 3 sieht man die Volumina v pro O^- -ion in verschiedenen Natriumsilikatgläsern zusammen mit den R -Werten, auf Grund von Bestimmungen von verschiedenen Autoren.

Man sieht, dass v mit R linear wächst und zwar nach der Gleichung

$$v = 3,8 R + 14,9, \quad (3)$$

Die Werte der additiven Konstante in Gleichung (3) unterscheiden sich von den Werten in Gleichung (2). Die Abweichung ist jedoch gering. Die maximale Differenz zwischen experimentellen und durch Gl. (3) berechneten Werten beträgt 0,46%, zwischen $R = 2,051 - 3,053$.

Kaliumsilikatgläser. Auch bei diesen Gläsern finden wir einen linearen Zusammenhang zwischen v und R und zwar in dem ganzen untersuchten Gebiet ($R = 2,14 - 2,49$) ist die Gleichung

$$v = 12 R - 1,2 \quad (4)$$

Die Abweichungen machen auch hier nur wenige Zehntelprozent aus (maximal 0,35%).

Tabelle 3
Na₂O—SiO₂-Gläser [17, 17a, 18]

SiO ₂ %	Na ₂ O %	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ²⁻ -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ²⁻ -Ion		Diff. %
						gem.	ber.	
95,00	5,00	2,240	44,6	3,241	2,051	22,85	22,70	-0,1
91,60	8,40	2,268	44,0	3,185	2,089	22,99	22,84	-0,1
88,17	11,83	2,297	43,5	3,129	2,130	23,12	23,00	-0,1
85,04	14,86	2,330	42,9	3,070	2,170	23,20	23,15	-0,0
82,34	17,66	2,356	42,5	3,025	2,208	23,28	23,29	+0,0
79,93	20,07	2,380	42,0	2,984	2,244	23,37	23,43	+0,0
77,30	22,70	2,402	41,6	2,939	2,285	23,52	23,59	+0,0
74,65	25,35	2,423	41,3	2,894	2,328	23,69	23,75	+0,0
73,59	26,41	2,429	41,2	2,877	2,348	23,76	23,84	+0,0
72,80	27,20	2,440	41,0	2,863	2,363	23,77	23,88	+0,1
70,27	29,73	2,456	40,8	2,820	2,411	23,98	24,07	+0,0
67,11	32,89	2,478	40,5	2,768	2,475	24,22	24,31	+0,0
64,34	35,66	2,494	40,1	2,700	2,537	24,50	24,54	+0,0
60,71	39,29	2,515	39,8	2,655	2,628	24,87	24,89	+0,0
55,42	44,58	2,542	39,3	2,563	2,780	25,48	25,47	-0,0
51,15	48,85	2,557	39,2	2,490	2,926	26,07	26,03	-0,0
50,09	49,91	2,560	39,1	2,475	2,966	26,23	26,18	-0,0
47,94	52,06	2,575	38,8	2,437	3,053	26,45	26,50	+0,0

Tabelle 4
K₂O—SiO₂-Gläser [19]

SiO ₂ %	K ₂ O %	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ²⁻ -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ²⁻ -Ion		Diff. %
						gem.	ber.	
82,5	17,5	2,322	43,07	2,926	2,135	24,37	24,42	+0,0
75,2	24,8	2,375	42,11	2,763	2,210	25,28	25,32	+0,0
73,7	26,3	2,389	41,86	2,727	2,228	25,45	25,54	+0,0
71,7	28,3	2,399	41,68	2,696	2,252	25,74	25,82	+0,0
70,9	29,1	2,396	41,74	2,665	2,262	25,96	25,94	-0,0
67,9	32,1	2,423	41,27	2,597	2,302	26,34	26,42	+0,0
65,9	34,1	2,426	41,22	2,552	2,330	26,77	26,76	-0,0
56,7	43,3	2,467	40,54	2,344	2,488	28,69	28,65	-0,0

c) Erdalkalislilikatgläser

Vom System BeO—SiO₂ wissen wir nur soviel, dass Quarzglas etwa 5% BeO auflösen und in fester Lösung enthalten kann.

Über die Dichte von Magnesiumoxyd-Siliciumdioxydgläsern gibt es wenig Angaben, da diese sehr leicht kristallisieren, nur von Schmelzen mit 60–69% O_2 schreiben BOWEN und POSNJAK [20], dass sie in geeigneter Weise abgekühlt gläser ergeben, deren Dichte sie aber nicht bestimmen. Nach LARSEN [21] ist die dichte von $MgSiO_3$ -Glas 2,758 g/cm³ daraus folgt $v = 20,22 \text{ \AA}^3$, $R = 3,00$. Etwas mehr Angaben besitzen wir über $CaO-SiO_2$ -Gläser (Tabelle 5).

Tabelle 5
 $CaO-SiO_2$ -Gläser [17]

$SiO_2\%$	$CaO\%$	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	$O^{=}$ -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $O^{=}$ -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
62,50	37,50	2,746	36,4	2,752	2,643	21,85	21,89	+0,04
57,11	42,89	2,835	35,3	2,667	2,805	21,96	22,04	+0,08
51,74	48,26	2,898	34,5	2,586	3,000	22,18	22,23	+0,05
48,80	51,20	2,915	34,3	2,541	3,124	22,44	22,35	-0,09
44,17	55,83	2,953	33,9	2,469	3,354	22,80	22,75	-0,05

Die v -Werte kann man durch die Gleichung

$$v = 0,96 R + 19,35 \quad (5)$$

friedigend wiedergeben, die maximale Differenz beträgt 0,40%, im Bereich von $R = 2,643 - 3,354$.

Für Strontium- und Bariumsilikatgläser gibt es leider nur einzelne Bestimmungen, die in Tabelle 6 zu sehen sind.

Tabelle 6
 $SrO-SiO_2$ - und $BaO-SiO_2$ -Gläser [22]

$SiO_2\%$	$SrO\%$	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	$O^{=}$ -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $O^{=}$ -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
53,8	46,2	3,201	31,2	2,240	2,50	23,1	23,1	±0
36,8	63,2	3,537	28,0	1,836	3,00	25,3	25,3	±0
50,0	BaO% 50,0	3,441	29,0	1,994	2,39	24,2	—	—

Bei Strontiumgläsern erhalten wir mit der Gleichung

$$v = 4,4 R + 12,1 \quad (6)$$

natürlich völlige Übereinstimmung, da nur zwei Werte vorhanden sind. Es ist anzunehmen, dass Barium das Netzwerk stärker ausdehnt als Strontium, doch können wir mangels genügender Daten keine Gleichung aufstellen.

d) Bleigläser

In der Praxis kommen diese auch vor, obzwar man meistens alkalihaltige Bleigläser verwendet. Durch Blei wird das Netzwerk stark ausgedehnt, wie dies aus Tabelle 7 ersichtlich ist.

Tabelle 7
PbO—SiO₂-Gläser [23]

SiO ₂ %	PbO %	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ⁼ -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
8,2	91,8	8,06	12,41	0,684	5,022	30,12	—	—
8,6	91,4	8,12	12,32	0,696	4,960	29,40	—	—
13,0	87,0	7,005	14,28	0,822	3,806	28,85	28,70	-0,1
16,0	84,0	6,94	14,41	0,908	3,414	26,34	—	—
17,8	82,2	6,45	15,50	0,960	3,243	26,82	26,84	-0,0
20,4	79,6	6,14	16,29	1,035	3,053	26,11	26,20	+0,0
24,1	75,9	5,74	17,42	1,142	2,848	25,32	25,53	+0,2
27,6	72,4	5,28	18,94	1,242	2,706	25,32	25,06	-0,2
29,0	71,0	5,20	19,23	1,284	2,658	24,84	24,90	+0,0
32,3	67,7	4,87	20,53	1,377	2,564	24,73	24,58	-0,1
33,8	66,2	4,74	21,10	1,421	2,538	24,64	24,50	-0,1

Das Volumen ändert sich bei Bleigläsern sehr stark und man kann seinen Verlauf durch eine Gerade approximieren. Zwischen $R = 2,538 - 3,806$ gilt die Gleichung

$$v = 3,31 R + 16,1 . \quad (1)$$

Über $R = 3,806$ kann man schon keine Gleichung angeben; bei $R = 4,00$ sind alle SiO₄-Tetraeder selbstständig, es besteht kein Netzwerk mehr, obgleich die Substanz glasig ist.

Die maximale Differenz beträgt 1,0%. Nur der Wert für $R = 3,40$ fällt ganz aus der Reihe heraus, was gewiss einem Messfehler oder Druckfehler auf die Dichte zuzuschreiben ist (die Abnahme der Dichte für eine Abnahme von 3% des PbO-Gehaltes ist viel zu klein gegen die Abnahme der Dichte für die folgende Probe, $R = 3,24$ die nur 1,8% weniger PbO enthält).

Wegen des grossen Ionenradius des Pb²⁺-Ions sollte man eine viel grössere Ausdehnung erwarten, doch steht dem die doppelte positive Ladung entgegen; die Achtzehnerschale muss auch einen Einfluss haben.

Andere Silikatgläser aus zwei Komponenten sind auf ihre Dichte nicht untersucht.

e) Silikatgläser aus drei Komponenten

Ausgehend von den Gleichungen der zweikomponentigen Silikatgläser ist gelungen, die Gleichungen für v der dreikomponentigen Silikatgläser zu finden. Er können zwei Fälle unterscheiden; im ersten ist das dritte Oxyd gerüstend, im zweiten gerüstmodifizierend.

1. Alkalisilikatgläser mit zwei gerüstbildenden Oxyden

Wird zu einem Alkalisilikatglas ein gerüstmodifizierendes Oxyd zugegeben, finden wir, dass für die Volumina v pro O^- -Ion solcher Gläser dieselben Gleichungen ihre Gültigkeit behalten, die für die entsprechenden zweikomponentigen Alkalisilikatgläser aufgestellt wurden; v wird also eindeutig durch die Veränderung von R bestimmt. Es ist also unnötig, eine dritte Konstante einzuführen. Die additive Konstante erleidet eine geringe Modifizierung.

Tritt zum Glas $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ noch Al_2O_3 hinzu, so entstehen die Gläser nach Tabelle 8. Für diese gilt die Gleichung

$$v = 3,8 R + 15,1, \quad (8)$$

Tabelle 8
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläser [24, 25]

$\text{Na}_2\text{O} \%$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \%$	$\text{Na}_2\text{O} \%$	Na ₂ O Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O^- - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O^- -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
0,32	2,86	46,82	0,755	2,560	39,06	2,513	2,81	25,79	25,78	-0,01
0,57	7,00	42,43	0,687	2,549	39,23	2,573	2,63	25,31	25,10	-0,21
0,89	9,57	39,54	0,638	2,541	39,35	2,614	2,52	24,95	24,67	-0,28
1,25	9,83	34,92	0,563	2,518	39,71	2,689	2,42	24,51	24,28	-0,23
1,86	4,83	39,23	0,633	2,530	39,53	2,634	2,57	24,91	24,85	-0,06
1,78	1,09	38,13	0,615	2,517	39,73	2,670	2,58	24,69	24,94	+0,26
1,88	9,59	29,53	0,476	2,489	40,18	2,784	2,33	23,92	23,95	+0,03
1,10	9,96	24,94	0,402	2,461	40,63	2,862	2,24	23,57	23,60	+0,03
1,08	9,32	19,60	0,316	2,421	41,31	2,955	2,16	23,21	23,33	+0,12
1,21	5,12	19,67	0,317	2,402	41,63	2,969	2,20	23,27	23,44	+0,17
1,8	19,4	11,8	0,190	2,373	42,2	3,056	2,00	22,84	22,70	-0,14
1,30	2,79	22,76	0,367	2,429	41,1	2,924	2,26	23,35	23,59	+0,24
1,30	4,27	22,22	0,358	2,425	41,2	2,924	2,24	23,4	23,52	+0,12
2,05	6,97	20,74	0,335	2,418	41,4	2,978	2,14	23,1	23,23	+0,13
2,19	9,04	18,87	0,304	2,410	41,5	2,974	2,15	23,2	23,27	+0,02
3,56	12,79	15,49	0,250	2,401	41,6	3,005	2,08	23,0	23,00	± 0 .

die nur im Wert der additiven Konstante von der Gleichung (3) geringfügig abweicht. In dem untersuchten, breiten Gebiet zwischen $R = 2,00 - 2,81$ beträgt der maximale Fehler 1,1%.

Wird zu Natriumsilikat als dritte Komponente Bortrioxyd hinzugegeben, so kann man v wiederum mit Gleichung (3) berechnen, aber hier muss schon vorhandene Menge des Natriumoxyds berücksichtigt werden. Wird die Zahl der g-Ionen Na in 100 g Glas mit Na^* bezeichnet, so erhalten wir v aus der Gleichung

$$v = 3,8 R - 2\text{Na}^* + 14,65$$

im Bereich $R = 1,838 - 2,120$ mit einer maximalen Abweichung von 1,7%. Bei höheren R -Werten gilt diese Gleichung nicht mehr.

Tabelle 9
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläser [26]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{B}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	Na_2O Mole	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	Dichte g/cm^3	Vol. von 100 g Glas cm^3	$\text{O}^{=}$ Grammion pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{=}$ -Ion \AA^3		Diff.
									gem.	ber.	
74,22	4,46	19,92	0,322	1,07	2,429	41,17	3,017	2,178	22,65	—	—
71,56	8,28	18,86	0,304	1,08	2,471	40,47	3,076	2,120	21,84	21,50	+0,34
68,39	11,29	19,04	0,308	1,10	2,492	40,13	3,102	2,090	21,47	21,37	+0,10
64,72	14,45	20,09	0,325	0,78	2,506	39,90	3,126	2,072	21,19	21,23	+0,04
61,28	18,84	19,04	0,308	0,82	2,513	39,79	3,184	2,018	20,75	21,09	+0,34
50,04	28,83	20,44	0,331	0,83	2,489	40,18	3,262	1,945	20,45	20,72	+0,27
35,22	39,99	23,87	0,385	0,91	2,453	40,77	3,312	1,886	20,44	20,28	-0,16
32,23	43,70	23,30	0,376	0,91	2,426	41,22	3,362	1,855	20,35	20,20	-0,15
70,75	18,71	9,89	0,159	0,89	2,345	42,64	3,348	1,932	21,14	21,35	+0,21
74,91	12,45	11,36	0,184	0,94	2,417	41,37	3,241	1,997	21,18	21,52	+0,34
67,18	21,81	10,26	0,166	0,95	2,321	43,08	3,367	1,911	21,23	21,26	+0,03
61,94	25,82	11,33	0,183	0,95	2,286	43,74	3,385	1,890	21,45	21,09	-0,36
57,87	31,26	9,64	0,156	1,06	2,267	44,11	3,458	1,838	21,18	21,02	-0,16

(Die Dichte des ersten Glases ist offenbar fehlerhaft, da bei nahezu gleichem Na_2O -Gehalt die Dichte des Glases mit grösserem SiO_2 - und kleinerem B_2O_3 -Gehalt grösser sein sollte, und nicht von der Grösse, die in der Tabelle angegeben ist.)

Es gibt auch Bestimmungen für BeO-haltige Alkalisilikatgläser. Das Berylliumion kommt wegen seiner Kleinheit immer in tetraedrischen Koordination vor, daher gehört es zu den gerüstbildenden Ionen. Das wird auch durch die Daten der Tabelle 10 bestätigt: v wächst auch in diesen Gläsern linear mit R , wenn man R entsprechend kalkuliert (also $R = \text{O}/(\text{Si} + \text{Be})$ berechnet)

Die Gleichung (3) wird nur im Wert der additiven Konstante ein wenig modifiziert:

$$v = 3,8 R + 14,6. \quad (10)$$

Die Gläser der Tabelle 10 stammen aus zwei verschiedenen Reihen. Für jede ist obige Gleichung gültig: in der ersten Reihe ist die maximale Abweichung

Tabelle 10
Na₂O—BeO—SiO₂-Gläser [27, 28]

SiO ₂ Mole	Na ₂ O Mole	BeO Mole	Dichte g/cm ³	V cm ³	O ⁼ - Gramm- ionen pro V	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion		Diff.
							gem.	ber.	
4,25	1,00	0,50	2,417	137,0	10,00	2,10	22,73	22,58	-0,15
4,25	1,00	0,75	2,432	138,0	10,25	2,05	22,35	22,38	+0,03
4,25	1,00	1,00	2,444	139,9	10,50	2,00	22,11	22,20	+0,09
4,25	1,00	1,25	2,456	141,8	10,75	1,955	21,88	22,03	+0,15
4,00	1,00	0,50	2,427	128,8	9,50	2,11	22,50	22,62	+0,12
4,00	1,00	0,75	2,440	131,6	9,75	2,05	22,40	22,40	±0
4,00	1,00	1,00	2,450	133,4	10,00	2,00	22,14	22,20	+0,06
4,00	1,00	1,25	2,461	135,3	10,25	1,95	21,91	22,01	+0,10
3,75	1,00	0,50	2,438	122,9	9,00	2,12	22,65	22,65	±0
3,75	1,00	0,75	2,455	124,6	9,25	2,06	22,31	22,41	+0,10
3,75	1,00	1,00	2,467	126,5	9,50	2,00	22,10	22,20	+0,10
3,75	1,00	1,25	2,478	128,3	9,75	1,95	21,84	22,01	+0,17
3,50	1,00	0,50	2,449	116,2	8,50	2,125	22,68	22,68	±0
3,50	1,00	0,75	2,464	118,1	8,75	2,06	22,40	22,42	+0,02
3,50	1,00	1,00	2,479	119,8	9,00	2,00	22,10	22,20	+0,10
3,50	1,00	1,25	2,488	121,8	9,25	1,95	21,84	22,01	+0,17

SiO ₂ %	Na ₂ O%	BeO%	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ⁼ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion		Diff.
							gem.	ber.	
0,08	24,18	4,78	2,462	40,62	2,935	2,14	22,98	22,73	-0,25
7,00	23,12	8,96	2,485	40,24	2,982	2,00	22,39	22,20	-0,19
4,21	22,16	12,75	2,505	39,92	3,024	1,90	21,91	21,82	-0,09
1,38	21,18	16,61	2,520	39,68	3,068	1,808	21,47	21,46	-0,01
8,89	20,32	19,99	2,531	39,51	3,107	1,734	21,11	21,18	+0,07
6,90	19,64	22,69	2,541	39,35	3,137	1,680	20,82	20,98	+0,16
4,59	18,84	25,83	2,542	39,34	3,171	1,624	20,59	20,67	+0,08
2,81	18,22	28,25	2,550	39,22	3,199	1,583	20,35	20,61	+0,26
0,82	17,54	30,95	2,548	39,25	3,229	1,542	20,18	20,45	+0,27

V ist das Volumen der Molensumme SiO₂ + Na₂O + BeO.

chung 0,77%, in der zweiten 1,3%, offensichtlich durch geringe systematische Fehler der verschiedenen Autoren.

In der Gläsern der zweiten Reihe ist auch 0,5—0,7% Al_2O_3 vorhanden, das bei der Berechnung der O^- -Grammionenzahl bzw. von R in Betracht gezogen wurde.

Das Volum v von BeO-haltigen Kaliumsilikatgläsern kann man aus durch eine lineare Gleichung berechnen, die aber nicht aus der Gleichung der Kaliumsilikatgläser folgt. Offenbar wird das grosse Volumen der Kaliumsilikatgläser durch das kleine, doppelt geladene Be^{2+} -Ion stärker zusammengezogen, und wir finden für v die Gleichung

$$v = 5R + 14,8, \quad (1)$$

wobei der maximale Fehler 1,45% beträgt. Hier hat aber auch das Verhältnis BeO/ SiO_2 einen geringen Einfluss. In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung in Molen angegeben, V bedeutet hier also das Volumen der Molensumme $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{BeO}$.

Tabelle 11
 $\text{K}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [29]

SiO_2 Mole	K_2O Mole	BeO Mole	Dichte g/cm^3	V cm^3	O^- - Grammionen	R	Vol. v pro O^- -Ion		Diff.
							gem.	ber.	
3,00	1,00	1,25	2,483	122,9	8,25	1,941	24,78	24,50	+0,1%
3,00	1,00	1,50	2,477	125,6	8,50	1,890	24,52	24,25	+0,1%
3,00	1,00	1,75	2,473	128,1	8,75	1,842	24,30	24,02	+0,1%
3,25	1,00	1,25	2,476	129,1	8,75	1,945	24,54	24,54	±0,0%
3,25	1,00	1,50	2,472	131,8	9,00	1,894	24,32	24,34	+0,1%
3,25	1,00	1,75	2,467	134,3	9,25	1,850	24,10	24,04	+0,1%
3,50	1,00	1,25	2,468	135,7	9,25	1,95	24,37	24,55	+0,1%
3,50	1,00	1,50	2,463	138,5	9,50	1,90	24,21	24,30	+0,1%
3,50	1,00	1,75	2,458	141,2	9,75	1,86	24,05	24,10	+0,1%
3,75	1,00	1,25	2,464	141,9	9,75	1,95	24,20	24,55	+0,1%
3,75	1,00	1,50	2,459	144,8	10,00	1,905	24,01	24,32	+0,1%
3,75	1,00	1,75	2,455	147,2	10,25	1,86	23,82	24,10	+0,1%

2. Dreikomponentige Gläser mit gerüstmodifizierendem Oxyd

Wir besitzen leider keine Daten über Natronsilikatgläser, die auch andere einwertige Oxyde enthalten.

Wird in Natriumsilikatgläsern ein Erdalkalioxyd eingetragen, so zieht dies das Volumen gegenüber dem des reinen Natriumsilikatglases mit gleicher

zusammen, und zwar proportional mit den vorhandenen Molen des Erdalkalids. Für Magnesiumnatriumsilikatgläser werden die folgenden Werte erhalten (Tabelle 12).

Tabelle 12
Na₂O—MgO—SiO₂-Gläser [30]

%	Na ₂ O%	MgO%	Al ₂ O ₃ %	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ⁼ - Gr.-ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion	Diff.
								gem.	ber.
07	24,23	1,10	0,37	2,432	41,12	2,893	2,335	23,57	23,56
0	22,12	2,49	0,26	2,427	41,21	2,924	2,331	23,33	23,36
19	19,83	4,20	0,52	2,421	41,30	2,941	2,331	23,20	23,15
09	16,05	6,10	0,68	2,410	41,50	2,997	2,310	22,76	23,83
86	14,55	7,46	0,93	2,403	41,62	2,999	2,317	22,75	23,69
28	11,76	9,30	0,91	2,395	41,76	3,054	2,312	22,34	23,44

Die Gläser enthielten auch geringe Al₂O₃-Mengen, die bei der Berechnung Betracht gezogen wurden.

Wenden wir für diese Daten die Gleichung

$$v = 3,8 R - 5 \text{Mg}^* + 14,8 \quad (12)$$

wo Mg* die Zahl der Mg-g-Ionen in 100 g Glas bedeutet, so ist die maximale Verrichtung nur 0,4%. Allerdings bewegt sich R bei den zur Verfügung stehenden Annahmen nur zwischen 2,310—2,335.

Ganz ähnliche Ergebnisse erhalten wir bei den Natronkalkgläsern (Tabelle 3):

Auch für diese Gläser ist Gleichung (3) mit entsprechender Modifizierung die zusammenziehende Wirkung des Ca²⁺-Ions gültig:

$$v = 3,8 R - 5 \text{Ca}^* + 14,9, \quad (13)$$

Ca* die Zahl der g-Ionen in 100 g Glas ist. Sogar die additive Konstante stimmt der Gleichung (3) überein. Im sehr breiten Bereich von R = 2,11—3,203 der maximale Fehler 0,9%.

Strontiumhaltige Natrongläser wurden auch dargestellt (Tabelle 13a).

Diese Werte können mit der Gleichung*

$$v = 3,8 R - 3 \text{Sr}^* + 14,9 \quad (14)$$

* Sr* bedeutet die Grammatomzahl des Sr in 100 g Glas.

Tabelle 13
Na₂O—CaO—SiO₂-Gläser [17]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	CaO%	CaO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ²⁻ - Gr.-ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ²⁻ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
90,00	6,00	4,00	0,071	2,311	43,27	3,168	2,114	22,65	22,58	-0,0
86,00	8,00	6,00	0,107	2,355	42,46	3,096	2,165	22,75	22,60	-0,1
86,10	10,89	3,01	0,054	2,345	42,65	3,093	2,111	22,88	22,76	-0,1
81,80	6,55	11,65	0,208	2,421	41,30	3,038	2,230	22,56	22,55	-0,0
78,0	12,0	10,0	0,178	2,455	40,73	2,971	2,290	22,75	22,72	-0,0
75,21	17,25	7,54	0,135	2,475	40,40	2,927	2,336	22,91	22,97	+0,6
74,15	20,73	5,12	0,091	2,469	40,50	2,897	2,344	23,20	23,37	+0,9
70,66	24,02	5,32	0,095	2,495	40,07	2,839	2,413	23,43	23,60	+0,9
70,70	9,11	20,19	0,361	2,585	38,76	2,866	2,441	22,44	22,38	-0,0
66,48	23,45	10,07	0,180	2,547	39,26	2,769	2,506	23,53	23,53	±0,0
66,78	5,98	27,24	0,489	2,654	37,68	2,812	2,527	22,24	22,06	-0,2
61,36	28,60	10,04	0,179	2,575	38,83	2,697	2,639	23,90	24,03	+0,1
61,12	10,42	28,46	0,508	2,702	37,01	2,717	2,670	22,60	22,51	-0,0
55,31	9,97	34,72	0,620	2,773	36,06	2,627	2,845	22,84	22,62	-0,2
55,26	33,87	10,87	0,195	2,610	38,32	2,597	2,823	24,48	24,66	+0,2
53,52	4,44	42,04	0,750	2,838	35,24	2,605	2,920	22,45	22,25	-0,2
52,57	39,91	7,52	0,134	2,601	38,44	2,546	2,911	25,06	25,29	+0,2
51,35	18,00	30,65	0,547	2,761	36,22	2,553	2,989	23,54	23,52	-0,0
46,86	7,98	45,16	0,806	2,863	34,92	2,498	3,203	23,20	23,05	-0,1
46,23	36,50	17,27	0,308	2,681	37,30	2,453	3,186	25,23	25,47	+0,1

Tabelle 13a*
Na₂O—SrO—SiO₂-Gläser [31]

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	SrO%	SrO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ²⁻ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ²⁻ -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
74,1	0,3	17,3	7,9	0,076	2,511	39,82	2,837	2,290	23,29	23,38	+0,0
70,7	0,1	17,0	11,9	0,115	2,587	38,65	2,751	2,239	23,32	23,44	+0,1
66,6	0,2	17,3	15,6	0,151	2,669	37,46	2,661	2,400	23,76	23,58	-0,0
76,0	0,2	15,4	8,1	0,078	2,496	40,06	2,869	2,258	23,17	23,24	+0,0
71,9	0,1	15,7	12,2	0,118	2,578	38,88	2,770	2,310	23,29	23,33	+0,0
68,0	0,1	15,8	16,0	0,154	2,659	37,61	2,683	2,364	23,27	23,43	+0,0
77,7	0,2	13,8	8,2	0,079	2,475	40,40	2,898	2,232	23,12	23,14	+0,0
73,5	0,3	13,9	12,0	0,116	2,557	39,11	2,799	2,257	23,19	23,13	-0,0
69,5	0,2	14,0	16,0	0,154	2,639	37,87	2,704	2,325	23,24	23,28	+0,0

* Das vorhandene SO₃ (0,1—0,2%) ist eingerechnet.

digend berechnet werden: der maximale Fehler beträgt 0,76% im Bereich $R = 2,232 - 2,400$.

Für Natrongläser mit BaO-Gehalt erhalten wir Tabelle 14.

Tabelle 14
Na₂O—BaO—SiO₂-Gläser [32]

Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	BaO%	BaO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas, cm ³	O ⁼ Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
0,71	23,30	3,03	0,020	2,480	40,32	2,841	2,316	23,55	23,70	+0,15
0,68	21,95	5,98	0,039	2,518	39,71	2,792	2,322	23,61	23,70	+0,09
0,61	20,11	8,59	0,056	2,570	38,91	2,756	2,314	23,44	23,67	+0,23
0,57	19,49	11,07	0,072	2,606	38,37	2,692	2,328	23,66	23,71	+0,05
0,43	17,39	14,16	0,092	2,654	37,68	2,659	2,322	23,52	23,68	+0,16
0,58	15,89	17,28	0,113	2,715	36,83	2,589	2,320	23,61	23,66	+0,05
0,95	14,98	19,38	0,126	2,762	36,21	2,557	2,326	23,50	23,68	+0,18
1,29	11,72	24,25	0,158	2,858	34,99	2,470	2,310	23,51	23,60	+0,09
1,92	12,52	22,37	0,146	2,813	35,55	2,507	2,301	23,54	23,58	+0,04
2,47	11,20	26,15	0,170	2,884	34,67	2,419	2,311	23,79	23,60	-0,19

vorhandene Al₂O₃ wurde in Betracht gezogen.

Man sieht, dass Barium das Volumen *v* kaum modifiziert. Wir erhalten Übereinstimmung mit

$$v = 3,8 R - 0,5 \text{ Ba}^* + 14,9, \quad (15)$$

Ba* die Zahl der BaO-Mole in 100 g Glas bedeutet. Die maximale Abweichung liegt im Bereich von $R = 2,301 - 2,328$ — wofür wir Bestimmungen haben — aus.

Bleioxyd modifiziert das Volumen *v* ebenfalls, hier wird aber *v* etwas erweitert, wie aus Tabelle 15 bzw. Gleichung (16) zu ersehen ist:

$$v = 3,8 R + 0,5 \text{ Pb}^* + 14,9. \quad (16)$$

ist die Grammionenzahl des Pb in 100 g Glas).

In den ersten 8 Gläsern ist noch 0,40—0,56% Al₂O₃ vorhanden, das in acht gezogen wurde.

Für $R = 2,265 - 2,549$ ist die maximale Abweichung 1,1%, für grössere *v* von *R* bekommen wir mit dieser Gleichung keine guten Ergebnisse mehr.

Die experimentellen Daten für Zinkoxyd enthaltende Natriumsilikatgläser unterscheiden sich in Tabelle 16. Die aus ihnen berechneten *v*-Werte weichen von denen

Tabelle 15
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [33, 34]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{PbO}\%$	PbO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas, cm ³	$\text{O}^{=}\text{-Gr.}$ ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{=}$ -Ion		Di
								gem.	ber.	
72,86	22,62	3,75	0,017	2,505	39,92	2,815	2,304	23,48	23,67	+
70,97	20,49	7,89	0,035	2,584	38,70	2,743	2,304	23,42	23,68	+
67,78	18,65	12,56	0,056	2,636	37,94	2,626	2,308	23,97	23,70	-
65,84	17,73	15,70	0,070	2,725	36,70	2,564	2,318	23,79	23,75	-
64,55	15,55	19,11	0,086	2,811	35,57	2,499	2,305	23,64	23,70	+
62,44	15,35	22,31	0,100	2,885	34,66	2,442	2,328	23,59	23,80	+
60,88	14,00	24,46	0,110	2,927	34,16	2,380	2,327	23,89	23,81	-
59,34	12,31	27,77	0,124	2,996	33,38	2,313	2,320	24,00	23,78	-
70,0	25,0	5,0	0,022	2,531	39,50	2,755	2,365	23,86	23,90	+
70,0	20,0	10,0	0,045	2,610	38,30	2,697	2,316	23,56	23,72	+
70,0	15,0	15,0	0,067	2,701	37,05	2,639	2,265	23,28	23,54	+
65,0	20,0	15,0	0,067	2,742	36,50	2,554	2,360	23,70	23,90	+
65,0	15,0	20,0	0,090	2,836	35,30	2,496	2,307	23,44	23,71	+
60,0	25,0	15,0	0,067	2,783	35,92	2,466	2,471	24,18	24,32	+
60,0	20,0	20,0	0,090	2,887	34,63	2,409	2,414	23,87	24,12	+
60,0	15,0	25,0	0,112	2,981	33,54	2,350	2,355	23,69	23,91	+
60,0	10,0	30,0	0,134	3,075	32,52	2,291	2,296	23,57	23,70	+
50,0	20,0	30,0	0,134	3,172	31,50	2,121	2,549	24,67	24,66	-

mit der Gleichung

$$v = 3,8 R - 2 \text{Zn}^* + 14,5$$

berechneten maximal um 1,2% ab (Zn^* : Grammionen Zn in 100 g Glas).

Tabelle 16
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [35]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{ZnO}\%$	ZnO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas, cm ³	$\text{O}^{=}\text{-Gr.}$ ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{=}$ -Ion		Di
									—	—	
74,09	0,72	24,12	1,29	0,016	2,542	40,78	2,892	2,319	23,41	23,29	-
73,48	0,84	21,95	3,51	0,043	2,467	40,54	2,917	2,354	23,07	23,36	-
73,52	0,97	20,69	4,55	0,056	2,482	40,29	2,865	2,305	23,34	23,15	-
73,36	0,94	19,52	6,12	0,075	2,505	39,92	2,860	2,308	23,17	23,12	-
75,06	0,94	17,12	6,70	0,082	2,487	40,21	2,884	2,276	23,14	22,99	-
72,11	0,93	17,28	9,24	0,117	2,525	39,60	2,823	2,318	23,28	23,08	-
72,46	0,66	15,46	11,13	0,137	2,543	39,32	2,821	2,316	23,13	23,03	-
71,94	1,85	14,76	11,39	0,140	2,550	39,22	2,826	2,292	23,03	22,93	-

Wismuthhaltige Gläser können dargestellt werden, ihre Zusammensetzung und Dichte ist in Tabelle 16a enthalten.

Tabelle 16a
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläser [36]

%	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{Bi}_2\text{O}_3\%$	Bi_2O_3 Mole	Dichte g/cm³	Volumen von 100 g Glas cm³	O^- - Gramm ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O^- -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
2	23,78	12,40	0,027	2,717	36,81	2,589	2,438	23,60	23,74	+0,14
9	24,30	12,71	0,027	2,725	36,70	2,569	2,451	23,71	23,73	+0,02
0	22,73	20,67	0,044	2,941	34,00	2,383	2,530	23,68	23,73	+0,05
3	21,87	22,00	0,047	2,956	33,83	2,362	2,529	23,77	23,67	-0,10
5	20,83	29,52	0,063	3,171	31,54	2,177	2,636	24,04	23,79	-0,24
6	19,18	29,66	0,064	3,180	31,45	2,203	2,589	23,70	23,59	-0,21
3	18,23	34,34	0,074	3,333	30,00	2,094	2,654	23,77	23,65	-0,12
0	14,99	34,51	0,074	3,370	29,67	2,144	2,552	22,97	23,27	+0,30
4	14,24	44,92	0,096	3,763	26,57	1,874	2,764	23,53	23,67	+0,14
7	14,48	45,75	0,098	3,73	26,81	1,852	2,798	24,02	23,75	-0,27
8	13,55	52,87	0,113	4,110	24,33	1,674	2,995	24,11	24,25	+0,14

Wird die Zahl der Grammionen Bi in 100 g Glas mit Bi^* bezeichnet, so erhalten wir für das Volumen pro O^- -Ion die Gleichung

$$v = 3,8 R - 9 \text{ Bi}^* + 14,9 \quad (18)$$

$R = 2,438 - 2,995$ mit einem maximalen Fehler von 1,3%. Man sieht, dass dreiwertige Wismut stärker als die zweiseitigen Ionen (z. B. Mg^{2+} , Ca^{2+}) ist.

Bei titanhaltigen Natronsilikatgläsern sehen wir, dass Ti eine noch stärkere ammenziehende Wirkung ausübt (Tabelle 17).

Tabelle 17
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ -Gläser [37]

%	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{TiO}_2\%$	TiO_2 Mole	Dichte g/cm³	Volumen von 100 g Glas cm³	O^- - Gramm ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O^- -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
58	1,06	22,40	2,04	0,025	2,435	41,07	2,930	2,314	23,25	23,17	-0,08
30	1,06	18,22	4,52	0,056	2,446	40,87	2,985	2,305	22,73	22,79	+0,06
56	1,30	16,98	8,06	0,102	2,467	40,54	2,976	2,381	22,58	22,58	±0
00	1,25	15,95	9,89	0,123	2,483	40,27	2,974	2,403	22,46	22,43	-0,03

Den Prozentzahlen für Na_2O sind die vorhandenen Spuren von CaO , denen Al_2O_3 die Spuren von Fe_2O_3 zugerechnet.

Werden die v -Werte durch die Gleichung

$$v = 3,8 R - 11 \text{ Ti}^* + 14,65$$

berechnet, wo Ti^* die in 100 g Glas vorhandenen Grammione Ti bedeutet so erhalten wir einen maximalen Fehler von 0,35% im Bereich $R = 2,305 - 2,9$ ausserhalb dieser R -Werte haben wir keine Bestimmungen zur Verfügung.

Schliesslich teile ich die Ergebnisse für einige ZrO_2 -haltige Natronsilicagläser in Tabelle 18 mit.

Tabelle 18
 $\text{Na}_2\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ -Gläser [38]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{ZrO}_2\%$	ZrO_2 Mole	Dichte g/cm^3	Volumen von 100 g Glas, cm^3	$\text{O}^{=}$ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{=}$ -Ion	
									gem.	ber.
74,14	0,74	22,65	2,67	0,022	2,456	40,72	2,898	2,322	23,32	23,46
72,80	1,41	22,20	3,63	0,029	2,465	40,57	2,880	2,324	23,38	23,39
72,96	1,45	20,17	5,54	0,045	2,488	40,19	2,886	2,324	23,11	23,23
71,97	0,91	18,96	8,53	0,069	2,521	39,67	2,858	2,350	23,04	23,09
72,10	0,79	16,95	10,54	0,086	2,505	39,92	2,867	2,362	23,12	22,97
65,59	1,29	21,63	11,36	0,092	2,585	38,68	2,753	2,469	23,32	23,32
65,08	1,04	18,78	15,02	0,122	2,626	38,08	2,743	2,487	23,04	23,09
61,10	1,51	21,92	15,44	0,125	2,670	37,45	2,658	2,539	23,39	23,28
56,38	1,29	21,26	20,96	0,170	2,753	36,32	2,597	2,694	23,21	23,40

Wird das Volumen v durch die Gleichung

$$v = 3,8 R - 10 \text{ Zr}^* + 14,85$$

berechnet, wo Zr^* die Molenzahl des ZrO_2 bedeutet, so erhalten wir eine maximale Abweichung von 0,8% im Bereich $R = 2,322 - 2,694$.

In Kaliumsilikatgläsern üben zweiwertige Ionen eine ähnliche Wirkung aus, d. h. sie verringern das v des Kalisilikatglases proportional zu ihrer Molenzahl. Die Daten von $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern finden sich in Tabelle 19. Dichten sind nur auf zwei Stellen nach dem Komma bestimmt.

Für die obigen Gläser kann man die Gleichung

$$v = 12 R - 13 \text{ Mg}^* - 0,6$$

anwenden, wo Mg^* die Zahl der MgO -Molen in 100 g Glas angibt. Zwischen $R = 2,259 - 2,667$ ist die maximale Abweichung 1,26%.

Tabelle 19
K₂O—MgO—SiO₂-Gläser [39]

O ₂ %	K ₂ O%	MgO%	MgO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ²⁻ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ²⁻ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
2,00	5,50	12,50	0,310	2,34	42,74	3,096	2,270	22,90	22,61	-0,29
6,56	13,17	11,27	0,280	2,39	41,84	2,934	2,334	23,67	23,67	±0
3,50	24,00	2,50	0,062	2,36	42,37	2,763	2,259	25,45	25,61	+0,16
9,06	21,67	9,27	0,230	2,38	42,02	2,758	2,400	25,28	25,11	-0,17
9,00	8,00	23,00	0,571	2,50	40,00	2,952	2,571	22,48	22,72	+0,24
7,33	17,60	15,07	0,374	2,44	40,98	2,801	2,500	24,28	24,20	-0,07
3,00	34,00	3,00	0,074	2,38	42,02	2,531	2,415	27,55	27,32	-0,23
7,26	29,93	12,81	0,118	2,40	41,67	2,542	2,667	27,20	27,27	+0,07

Man sieht, dass man hier auch von der für das einfache Kalisilikatglas gültigen Gleichung (4) ausgehen und der zusammenziehenden Wirkung des Magnesiums Rechnung tragen muss, welche — offenbar wegen des kleinen Ionenradius — sehr gross ist.

Daten von K₂O—CaO—SiO₂-Gläsern sieht man in Tabelle 20.

Tabelle 20
K₂O—CaO—SiO₂-Gläser [40]

O ₂ %	K ₂ O%	CaO%	CaO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ²⁻ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ²⁻ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
85,1	5,1	9,8	0,125	2,360	42,37	3,061	2,162	23,02	22,74	-0,28
79,3	11,6	9,1	0,162	2,412	41,46	2,925	2,210	23,52	23,56	+0,04
75,2	19,8	5,0	0,089	2,412	41,46	2,801	2,240	24,55	24,69	+0,14
72,6	10,5	16,9	0,301	2,501	39,98	2,829	2,342	23,46	23,39	-0,07
72,5	17,3	10,2	0,182	2,448	40,85	2,778	2,306	24,40	24,36	-0,04
72,2	5,4	22,4	0,399	2,546	39,28	2,858	2,380	22,82	22,77	-0,05
65,7	3,9	30,4	0,542	2,659	37,61	2,769	2,533	22,53	22,80	+0,27
65,1	10,5	24,4	0,435	2,593	38,57	2,713	2,506	23,60	23,74	+0,14
60,6	32,2	7,2	0,128	2,500	40,00	2,486	2,468	26,67	26,97	+0,30

Bei diesen Gläsern beträgt

$$v = 12 R - 12 \text{ Ca}^* - 1,1 \quad (22)$$

a* ist die Molenzahl des CaO in 100 g Glas). Die maximale Abweichung macht zwischen $R = 2,162 - 2,533$ weniger als 1,2% aus. Die zusammenziehende Wirkung des Ca²⁺-Ions ist nur wenig kleiner als die des Mg²⁺-Ions.

Bariumhaltige Kalisilikatgläser finden sich in Tabelle 21.

Tabelle 21
K₂O—BaO—SiO₂-Gläser [41]

SiO ₂ %	K ₂ O%	BaO%	BaO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ⁼ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
70,0	25,0	5,0	0,033	2,486	40,23	2,629	2,257	25,40	25,56	+0,1
70,0	20,0	10,0	0,065	2,535	39,45	2,607	2,238	25,11	25,08	-0,0
70,0	15,0	15,0	0,098	2,579	38,77	2,587	2,221	24,87	24,59	-0,2
65,0	25,0	10,0	0,065	2,598	38,49	2,495	2,306	25,61	25,89	+0,2
65,0	20,0	15,0	0,098	2,632	37,99	2,474	2,287	25,48	25,36	-0,1
65,0	15,0	20,0	0,130	2,714	36,85	2,453	2,267	24,93	24,83	-0,1
60,0	25,0	15,0	0,098	2,687	37,22	2,360	2,365	26,17	26,30	+0,1
60,0	20,0	20,0	0,130	2,766	36,15	2,338	2,343	25,66	25,75	+0,0
60,0	15,0	25,0	0,163	2,850	35,09	2,318	2,323	25,12	25,22	+0,1
60,0	10,0	30,0	0,196	2,933	34,09	2,298	2,303	24,61	24,68	+0,0
50,0	25,0	25,0	0,163	2,917	34,28	2,093	2,516	27,18	27,52	+0,3
50,0	20,0	30,0	0,196	3,004	33,29	2,072	2,490	26,67	26,92	+0,2
50,0	15,0	35,0	0,228	3,083	32,44	2,051	2,465	26,25	26,33	+0,0
50,0	10,0	40,0	0,261	3,187	31,38	2,031	2,441	25,64	25,74	+0,1

Die Berechnung von *v* geschah nach der Gleichung

$$v = 12 R - 9 \text{ Ba}^* - 1,2 \quad (1)$$

Tabelle 22
K₂O—PbO—SiO₂-Gläser [42]

SiO ₂ %	K ₂ O%	PbO%	PbO Mole	Dichte g/cm ³	Volumen von 100 g Glas cm ³	O ⁼ - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O ⁼ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
70	25	5	0,022	2,471	40,46	2,617	2,245	25,67	25,67	±0,0
70	20	10	0,044	2,546	39,28	2,586	2,214	25,21	25,08	-0,1
70	15	15	0,067	2,644	37,82	2,555	2,193	24,56	24,61	+0,1
65	20	15	0,067	2,697	37,08	2,697	2,257	25,20	25,37	+0,1
65	15	20	0,090	2,774	36,05	2,413	2,230	24,80	24,81	+0,0
60	25	15	0,067	2,712	36,88	2,327	2,231	26,30	26,26	+0,0
60	20	20	0,090	2,819	35,47	2,298	2,303	25,62	25,69	+0,0
60	15	25	0,111	2,917	34,29	2,266	2,271	25,11	25,09	+0,0
60	10	30	0,134	3,010	33,22	2,236	2,241	24,63	24,50	-0,1
50	20	30	0,134	3,092	32,34	2,010	2,414	26,70	26,52	-0,1

d ergibt einen maximalen Fehler von 1,2% zwischen $R = 2,221 - 2,516$.
n sieht, dass Barium zwar weniger stark als Kalzium wirkt, aber viel stärker
in Natronsilikatgläsern.

Blei hat auch eine zusammenziehende Wirkung auf Kalisilikatgläser
(Tabelle 22).

Diese Ergebnisse werden durch die Gleichung

$$v = 12R - 10Pb^* - 1,1 \quad (24)$$

erdegeben, wo Pb^* die Anzahl der PbO -Mole in 100 g Glas ist. Der maximale
Fehler beträgt 0,7% zwischen $R = 2,259 - 2,666$ und 5—30% PbO -Gehalt.

Die Ausbildung des Volumens v im Glasgerüst

Das Volumen pro $O^{=}$ -Ion—oder was damit gleichbedeutend ist, pro Gramm-Sauerstoff — und damit die Dichte von Gläsern mit zwei bzw. drei Komponenten kann man auf Grund obiger Gleichungen mit einer ziemlichen Genauigkeit berechnen, welche die von STEVELS angegebene Genauigkeit von +2% weit ertrifft. Eine noch grössere Genauigkeit ist wegen den nicht immer gleichen Kühlungsverhältnissen und den Analysenfehlern kaum zu erreichen. Freilich es erwünscht, die Berechnungen auf Gläser mit vier und fünf Komponenten zu dehnen, was im Gange ist.

Die experimentellen Befunde lassen erkennen, dass sich v in fast allen untersuchten Fällen linear mit R ändert. Diese Erscheinung kann auf Grund der Gerüststruktur gedeutet werden. Eine schematische Abbildung von einem $SiO_2 - B_2O_3$ -Glasgerüst sehen wir in Fig. 1, der Übersichtlichkeit wegen in zweidimensionalen. Die charakteristische Kennzahl des Gerüstes ist R , die mit dem Anteil von Si unter den gerüstbildenden Ionen linear wächst.* Für $SiO_2 - B_2O_3$ ist es

$$v = 3,8R + 15,25. \quad (2)$$

Eine Gleichung ist auch für die Endglieder SiO_2 und B_2O_3 gültig. Wird in das Mutter von SiO_2 -Glas Na_2O hineingetragen und dadurch R entsprechend verändert, so gilt für die entstandenen Natronsilikatgläser

$$v = 3,8R + 14,9, \quad (3)$$

so fast dieselbe Gleichung. Auch für Natronaluminumsilikatgläser finden wir

$$v = 3,8R + 15,1 \quad (8)$$

und für Berylliumnatronsilikatgläser

$$v = 3,8R + 14,6. \quad (10)$$

* Es sei $Si^* = Si/(Si + B)$ und $B^* = B/Si + B$; also $R = \frac{\Sigma O}{Si + B} = \frac{2Si + 1,5B}{Si + B} = 2Si^* + 1,5B^* = 0,5Si^* + 1,5$.

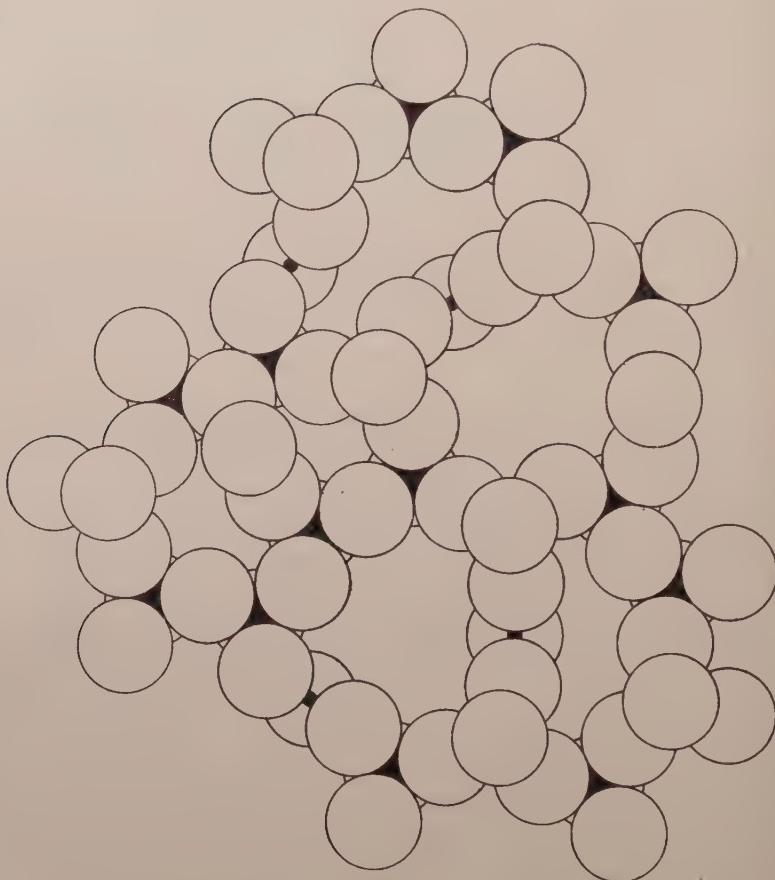


Fig. 1

Es ist also fast gleich, ob in den Mittelpunkten der Sauerstofftetraedre Si, B, Be oder Al steht.

Das Glasgerüst wird also in diesen Fällen — also wenn nur gerüstbildende Ionen oder nur solche und Na^+ zugegen sind — durch eine einzige Gleichung charakterisiert, wenn man im Wert der additiven Konstante ganz geringe Änderungen vernachlässigt.

Für Kaliumsilikatgläser stehen weniger Daten zur Verfügung und die können noch nicht so einfach zusammengefasst werden.

Wird in Natron — bzw. Kalisilikatglas ein zwei — oder höherwertiges gerüstmodifizierendes Oxyd, also ein Erdalkali-, Zink-, Titan-, Zirkondioxid eingetragen, so verursacht dies eine Zusammenziehung des Volumens und zwar proportional mit der Molenzahl des höherwertigen Oxyds. Die ursprüngliche Gleichung (3) bzw. (4) wird also folgendermassen modifiziert :

für Mg-haltige Natronsilikatgläser	$v = 3,8 R - 5$	$Mg^* + 14,8,$	(12)	
Ca- «	«	$v = 3,8 R - 5$	$Ca^* + 14,9,$	(13)
Sr- «	«	$v = 3,8 R - 3$	$Sr^* + 14,9,$	(14)
Ba- «	«	$v = 3,8 R - 0,5$	$Ba^* + 14,9,$	(15)
Pb- «	«	$v = 3,8 R + 0,5$	$Pb^* + 14,9,$	(16)
Zn- «	«	$v = 3,8 R - 2$	$Zn^* + 14,5,$	(17)
Bi- «	«	$v = 3,8 R - 9$	$Bi^* + 14,9,$	(18)
Ti- «	«	$v = 3,8 R - 11$	$Ti^* + 14,65,$	(19)
Zr- «	«	$v = 3,8 R - 11$	$Zr^* + 14,85,$	(20)
für Mg- « Kalisilikatgläser	$v = 12 R - 13$	$Mg^* - 0,65,$	(21)	
Ca- «	«	$v = 12 R - 12$	$Ca^* - 1,1,$	(22)
Ba- «	«	$v = 12 R - 9$	$Ba^* - 1,2,$	(23)
Pb- «	«	$v = 12 R - 10$	$Pb^* - 1,1.$	(24)

alle oben genannten gerüstmodifizierenden Kationen ziehen also das Gerüst zusammen und zwar desto mehr, je grösser ihre Ladung ist, aber desto weniger, je grösser ihr Ionenradius ist. Das sieht man aus dem Faktor der Grammionenzahl des gerüstmodifizierenden Oxyds :

Für Natronsilikatgläser : Für Kalisilikatgläser :
Faktor Faktor

Mg^{2+}	— 5	— 13
Ca^{2+}	— 5	— 12
Sr^{2+}	— 3	—
Ba^{2+}	— 0,5	— 9
Zn^{2+}	— 2	—
Bi^{3+}	— 9	—
Ti^{4+}	— 11	—
Zr^{4+}	— 10	—
Pb^{2+}	0,5	— 10

Bei verhält sich etwas anders, da es in Natronsilikatgläsern v ein wenig ausdehnt, in Kalisilikatgläsern dagegen sehr stark zusammenzieht (Faktor 10).

Nun kann man die gefundenen Tatsachen in der Weise deuten, dass a) das Volumen pro Sauerstoffion im Gerüst proportional mit R wächst, wo der Proportionalitätsfaktor für Natronsilikatgläser anders als für Kalisilikatgläser ist, b) die Anwesenheit von mehrfach geladenen gerüstmodifizierenden Kationen eine zusammenziehende Wirkung auf das Gerüst ausübt, indem diese Kationen die »freien« d. h. an nur ein Si-Atom gebundenen O^- -Ionen in ihrer Umgebung zu einem Koordinationspolyeder zusammenziehen. Diese Wirkung ist mit der Zahl der eingetragenen gerüstmodifizierenden Ionen proportional, sie ist in Natronsilikatgläsern allgemein kleiner als in Kalisilikatgläsern. Je grösser der Ionenradius ist, desto kleiner die Zusammenziehung und je grösser die Ladung

des Ions, desto grösser die Zusammenziehung, wie man auch erwarten kann. Das sieht man schon bei den einfachen Silikatgläsern mit zwei Komponenten:

Volumen pro O=Ion in einfachen Silikatgläsern :

Ion	$R = 2,50$	$R = 3,00$	$r_{\text{Ion}} \text{ Å}^3$
	$v \text{ Å}^3$	$v \text{ Å}^3$	
Li^+	—	21,36	0,70
Na^+	24,40	26,30	0,98
K^+	28,80	34,80	1,33
Mg^{2+}	—	20,22	0,78
Ca^{2+}	21,75	22,25	1,05
Sr^{2+}	23,10	25,3	1,13
Ba^{2+}	25,0	—	1,43
Pb^{2+}	24,55	26,00	1,32

Dass zwischen Li^+ und Mg^{2+} wenig Unterschied ist, kann man dadurch verstehen, dass v hier schon in der Nähe des Minimums ($18,85 \text{ Å}^3$ im α -Quarz) liegt.

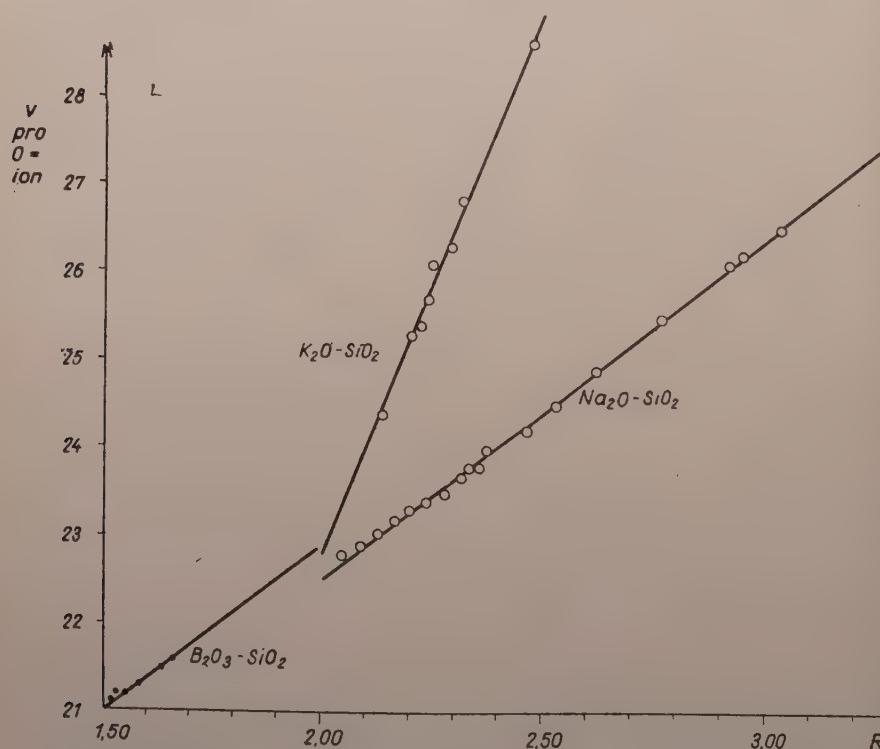


Fig. 2

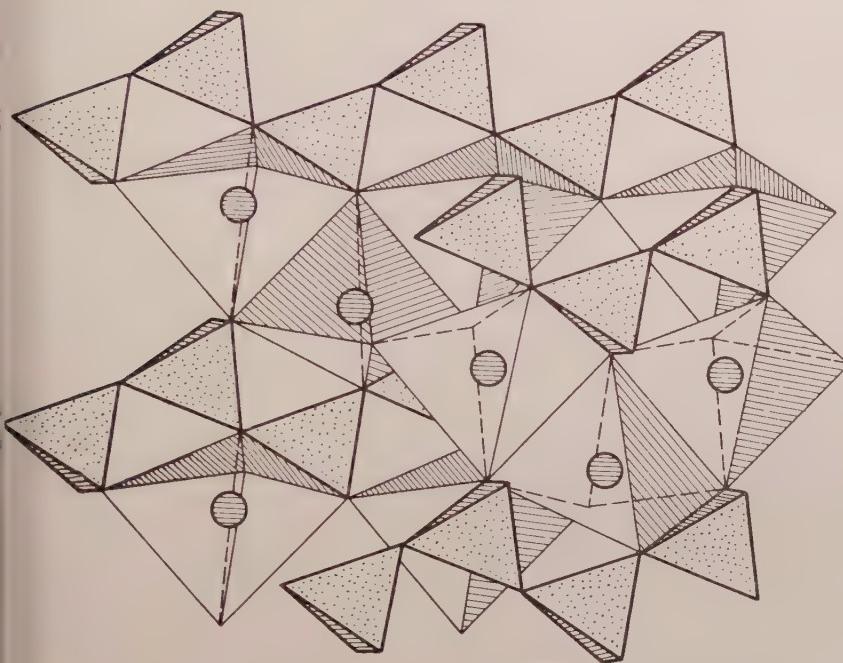


Fig. 3/b

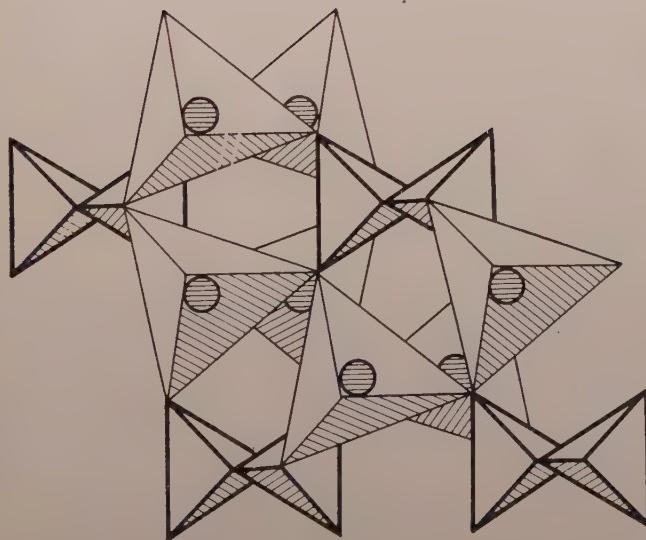


Fig. 3/a

Aus den Gleichungen (3) bis (7) folgt, dass jedes einzelne Ion eines Metalls das Gerüst um den gleichen Betrag ausdehnt und zwar in erster Reihe durch die Vergrösserung von R , also durch die Vermehrung der »freien« O^- -Ionen, die dann ein Koordinationspolyeder um die eingetretenen Kationen bilden. Im Fall von Na^+ muss die im »leeren« also keine gerüstmodifizierenden Kationen enthaltenden Gerüst herrschende Geometrie nicht verändert werden, da Na^+ -Ionen finden geeignete Lücken, die sie ohne Volumveränderung einnehmen können, daher ist die Zunahme in diesem Fall ebenso gross, wie wenn nur gerüstbildende Ionen vorhanden wären. Kalium kann wegen seines grösseren Ionenradius solche geeignete Lücken nicht mehr finden, es muss das Gerüst viel mehr ausdehnen als die Einschaltung von »freien« Sauerstoffionen allein (Fig. 2). — Ionen mit doppelter oder grösserer Ladung üben auf die negativen O^- -Ionen natürlich eine stärkere anziehende Wirkung aus, die Polyeder werden durch weiter auseinanderliegenden O^- -Ionen gebildet als beim Natrium, deshalb schrumpft das Gitter relativ zum reinen Silikatglas zusammen.

Wie die Struktur des Glasgerüstes tatsächlich aussieht, können wir heute noch nicht genau sagen; die viel angewandten schematischen Darstellungen sind sehr skizzenhaft. In der einzigen bekannten Alkalisilikatstruktur, im Kristallgitter des Na_2SiO_3 , welches auch in glasiger Form leicht zu erhalten ist, besitzt Na eine Fünferkoordination (trigonale Bipyramide). Fig. 3a und b zeigen die Einreihung dieser NaO_5 -Polyeder unter die SiO_3 -Ketten. Es ist möglich, dass im Glas kleine Bereiche ähnliche Struktur besitzen, doch wiederholen sie diese kleinen Gebiete nicht regelmässig.

Die Verfolgung des Zusammenhanges von v und R , beziehungsweise von v und anderen physikalischen Eigenschaften des Glases kann noch weitere Tatsachen aufdecken, deren Untersuchung im Gange ist.

LITERATUR

- Die meisten Literaturangaben sind nach dem Buch G. W. MOREY, *Properties of Glass*, 2nd Edition, New York 1954, Reinhold Publishing Co., zitiert.
1. W. H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841, 1932.
 2. B. E. WARREN, Z. Krist., **86**, 349, 1933. — B. E. WARREN, J. BISCOE, J. Am. Ceram. Soc., **21**, 259, 1938.
 3. J. WINKELMANN, O. SCHOTT, Ann. Phys., **51**, 730, 1894.
 4. H. HOVESTADT, J. D. and A. EVERETT, Jena Glass, London, Macmillen and Co. 1900.
 5. E. W. TILLOTSON, Ind. Eng. Chem., **3**, 897, 1911.
 6. M. L. HUGGINS, J. Opt. Soc. Am., **30**, 420, 1940.
 7. M. L. HUGGINS, KUAN-HAN SUN, J. Am. Ceram. Soc., **26**, 4, 1943.
 8. M. L. HUGGINS, K. H. SUN, S. R. SCHOLES, Glass Ind., **24**, 472, 485, 1943.
 9. J. M. STEVELS, Rec. trav. chim., **60**, 85, 1941.
 10. J. M. STEVELS, Rec. trav. chim., **62**, 17, 1943.
 11. J. M. STEVELS, *Progress in Theory of Physical Properties of Glass*, New York, Elsevier Publishing Co. 1948.
 12. M. L. HUGGINS, J. M. STEVELS, J. Am. Ceram. Soc., **37**, 474, 1954.
 13. W. L. BRAGG, J. WEST, Proc. Roy. Soc., A **114**, 450, 1927.
 14. E. KORDES, Z. anorg. Chem., **241**, 1, 1939.

- A. COUSEN, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **12**, 169, 1928. — G. W. MOREY, loc. cit. (Buch).
- E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, Am. J. Sci., (4) **28**, 301, 305, 1909.
- F. M. JAEGER, VAN KLOOSTER, Akad. Amsterdam. Versl., **22**, 909, 1913—14.
- G. W. MOREY, H. E. MERWIN, J. Opt. Soc. Am., **22**, 632, 1932.
- C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech. **4**, 20, 83, 1920.
- F. WINKS, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **15**, 185, 1931.
- H. E. MERWIN, G. W. MOREY, siehe G. W. MOREY, loc. cit. 403 (Buch).
- N. L. BOWEN, E. POSNJAK, Am. J. Sci., (5) **22**, 198, 1931.
- E. S. LARSEN, Am. J. Sci., (4) **28**, 268, 1909.
- P. ESKOLA, Am. J. Sci., (5) **4**, 331, 1922.
- P. WEILLER, Sprechsaal, **43**, 726, 1910.
- S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **5**, 277, 1921.
- C. A. FAICK et al., J. Res. Natl. Bur. Standards, **14**, 133, 1935.
- S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **7**, 73, 155, 1923.
- C. F. LAI, A. SILVERMAN, J. Am. Ceram. Soc. **11**, 535, 1928.
- C. A. BECKER, Sprechsaal, **67**, 137, 1934.
- C. F. LAI, A. SILVERMAN, J. Am. Ceram. Soc., **13**, 393, 1930.
- S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **4**, 153, 1920.
- OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY, J. Am. Ceram. Soc., **31**, 1, 1948.
- S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **11**, 425, 1927.
- S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, F. WINKS, J. Soc. Glass Tech., **11**, 300, 1927.
- C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech., **4**, 299, 330, 1920.
- S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, F. WINKS, J. Soc. Glass Tech., **12**, 287, 1928.
- E. R. RIEGEL, D. E. SHARP, J. Am. Ceram. Soc., **17**, 88, 1934.
- A. R. SHEEN, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **8**, 187, 1924.
- V. DIMBLEBY, et al., J. Soc. Glass Tech., **11**, 52, 1927.
- E. W. ROEDDER, Am. J. Sci., **249**, 81, 1951.
- H. E. MERWIN, G. W. MOREY, siehe G. W. MOREY, loc. cit. 403 (Buch).
- C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech., **5**, 212, 228, 1921.
- C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech., **4**, 320, 1920.

ВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СТЕКЛА I И. НАРАИ-САБО

Резюме

- По современным представлениям основой структуры стекол является бесконечногетраедрическая сетка, состоящая из сеткообразующих окисей (SiO_2 , B_2O_3 , BeO , Al_2O_3) в некоторых случаях, связанных радикалами BO_3 ; эта сетка не является периодической, значит и не кристаллическая.
- Из химических данных и удельных весов нескольких сот различных стекол был слен объем V приходящийся на один ион O^- . Этот объем находится в очень тесной, ем в исследовательской области линейной связи с числом

$$R = \text{O}/(\text{Si} + \text{B} + \text{Be} + \text{Al} + \text{P}),$$

химические символы означают количество грамм атомов данного элемента.

3. В случае простых сеткообразующих окисей (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) V находится в елах $21,1$ — $22,7 \text{ \AA}^3$ (10^{-21} см^3).

4. В смешанных окисных стеклах SiO_2 — B_2O_3 имеет место уравнение $V = 3,8R + 3$
аксимальной погрешностью 0,4%.

5. Для стекол силиката натрия имеется подобное уравнение

$$V = 3,8R + 14,9;$$

том $R = 2,05$ — $3,05$. Наибольшее отклонение 0,5%.

Для стекол силиката калия имеет место уравнение

$$V = 12 R - 1,2$$

$R = 2,14 < R < 2,49$ максимальной ошибкой 0,7%.

6. Подобные уравнения получились и для стекол $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ далее $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ максимальным отклонением 0,8%. В случае Pb — стекол V задается тремя прямыми

7. Если в стекло силиката натрия ввести еще одну сеткообразующую окись в качестве третьего компонента, то уравнение, относящееся к чистому стеклу силиката натрия остается в силе (с незначительным изменением аддитивной константы). При боросиликатных стеклах количество присутствующего натрия несколько изменяет V .

8. Если ввести MgO , CaO , BaO и PbO в стекло силиката натрия в качестве третьего компонента, то V при одном и том же значении R уменьшается пропорционально числу молей введенной окиси, а в случае PbO возрастает.

Введенные окиси щелочно-земельных металлов в стекло силиката калия вливаются подобным образом. ZnO в меньшей мере, aTiO_2 и ZrO_2 в большей мере влияют на объем V стекол силиката натрия. В калий-силикатных стеклах PbO также обнаруживает свое действие уменьшающее объем действие.

9. Эти факты объясняются на основе сеточной структуры таким образом, что тем меньше, чем в большей мере связываются отдельные тетраэдры ионами O^- ; тем больше связи является R .

Если речь идет только о сеткообразующих окисях, то этим самым V уже определено. Действие катионов, изменяющих сетку, зависит от их ионных радиусов, т. е. координационных чисел, далее от числа их положительных зарядов.

HOTOSTIMULIERTE ELEKTRONENERSCHEINUNGEN BEI VERFÄRBTEN NaCl-KRISTALLEN

Von

A. BOHUN

IITUT FÜR TECHN. PHYSIK DER TSCHECHOSLOWAKISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, PRAG

(Eingegangen 25. VII. 1957)

Die physikalischen Phänomene: Thermoemission mit Thermolumineszenz, Photoemission und Absorption bei röntgenbestrahlten NaCl-Kristallen, besonders mit stoechiometrischem Chlorüberschuss, wurden untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich im elektronischen und thermischen Bereich der F-Zentren in den Grundverlaufskurven der einzelnencheinungen mehrere kleinere Maxima befinden. Dadurch wird eine frühere Schlussfolgerung

Authors verifiziert, dass sich in der F-Absorptionsbande mehrere zu verschiedenen mit Elektronen besetzten Haftstellen zugehörige Absorptionsbanden überdecken. Eine Ähnlichkeit zwischen der Photoemission und Photoleitfähigkeit, abgeleitet aus der Parallelität der Photoabsorptions- und Photoleitfähigkeitskurven mit der Absorptionskurve, weist wiederum darauf hin, dass die emittierten Elektronen aus verschiedenen obenerwähnten Zentren stammend vor dem Austritt aus dem Kristall durch das Leitungsband durchlaufen, wie es der Theorie des fassers über den Exoelektronenemissionsmechanismus entspricht.

1. Einleitung

In meinem bisherigen Studium der Kristalldefekte in Ionenkristallen, vorwiegend in Alkalihalogeniden, beschäftigte ich mich in erster Linie mit der Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Exoelektronenemission (d. h. Thermoemission) und der Lumineszenz (Thermolumineszenz) bei Dunkelheit. Dabei wurde in der verschiedenen primären Kristalldefekten zugehörige Diffusionsanstieg mit steigender Temperatur eine grundsätzliche Rolle spielen, wie ich im Falle der mit Kalzium und Stronzium legierten Natriumchlorids zeigte [1]. Ausserdem ist aus der Arbeit [2] ersichtlich, dass sich mit steigender Temperatur verschiedene Löcherzentren so lange verlieren, bis bei etwa 300 °C alle Arten von Zentren gemeinsam mit den F-Zentren verschwinden. Daraus folgt die Notwendigkeit, auch umgekehrt vorzugehen, d. h. die Verläufe der Elektronenemission oder Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge, vor allem bei konstanter Temperatur, z. B. bei Zimmertemperatur zu studieren (vergl. z. B. [3]). Auf Grund der mit Hilfe der Thermoemission und Thermolumineszenz (nach neuerer Terminologie »thermostimulierte Radiopostexoelektronenemission bzw. Lumineszenz« [4]) durchgeföhrten Untersuchungen habe ich erzeigt [5], dass in röntgenbestrahlten NaCl-Kristallen aus bestimmten bisher nicht ganz klaren Gründen außer den Lokalniveaus der F-Zentren noch einige weitere Arten von Haftstellen existieren, welche energetisch nur wenig von den F-Zentren verschieden sind. Mittels der Abschätzung der zugehörigen

optischen und thermischen Ionisationsenergien zog ich die Folgerung, dass sich um neue Arten von Farbzentren handeln kann, deren Absorptionsban-

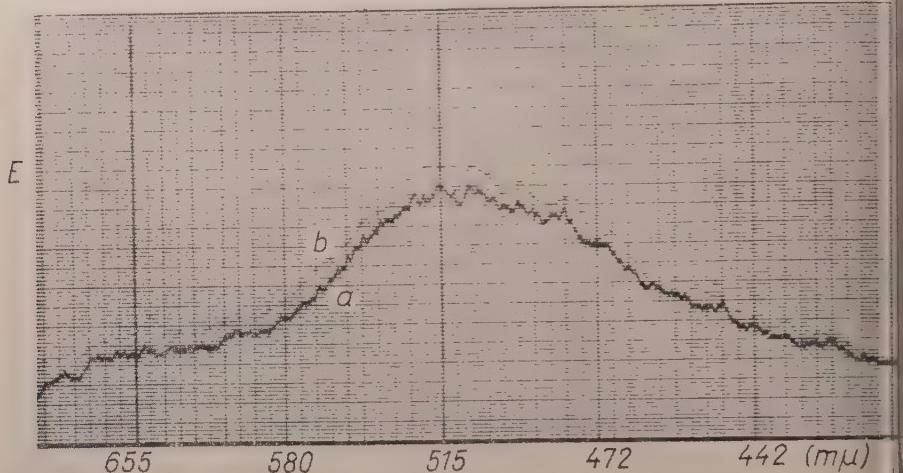


Abb. 1. Photoemissionskurven beim 30 Sek. mit Röntgenlicht bestrahlten NaCl-Kristall Chlorüberschuss. Kurve a: registriert, Kurve b: gezählt: E: Intensität der Photoemission in beliebigen Einheiten



Abb. 2. Photoemissionskurve beim 1 St. bestrahlten Kristall mit Chlorüberschuss

sich mit der F-Bande überdecken. Modellmäßig ausgedrückt handelt es wahrscheinlich (wenigstens in einigen Fällen) um F-Zentren, in deren räumlicher Umgebung sich z. B. irgendeines der Löcherzentren V befindet. Eines dieser Maxima könnte auch dem hypothetischen Elektronenzentrum nach SEITZ

ren (F-Zentrum mit einer Vakanz nach Natrium [6], Abb. 2). Zufälliger Liss von Verunreinigungen oder anderen primären Kristaldefekten wurde er experimentell nicht näher untersucht.

Mit dem Studium der Photoleitfähigkeit (des inneren Photoeffektes) im genbestrahlten Steinsalz bei Zimmertemperatur hat sich Z. GYULAI [7] Liss und nach ihm mit verschiedenen Alkalihalogeniden eine ganze Reihe erer Autoren (vergl. z. B. [8]). GYULAI stellte fest, dass im Bereich der orptionsbande der F-Zentren ein einziges Photoleitfähigkeitsmaximum exi- t, welches gegenüber dem Absorptionsmaximum nur wenig in Richtung erer Wellen verschoben ist. TARTAKOWSKIJ gibt in seinem Buch [9] eine hematische Begründung dieser Verschiebung an. Im gleichen Sinn, aber an d des Studiums der Photoemission (photostimulierte Radiopostexoelektronmission) schritten der Autor, SUJAK u. a. fort. Sie fanden, dass bei ver- tem NaCl und bei weiteren Alkalihalogeniden in der Wellenlänge der ntren Absorptionsbande ein selektiver äusserer Photoeffekt zustande kommt. habe damals den selektiven Photoeffekt auch von anderen Farbzentrern bewiesen. Ausserdem habe ich im Jahre 1953 eine grössere Anzahl der oemissionsmaxima im Absorptionsbereich der F-Zentren beobachtet, nicht näher untersucht. Die oben angegebenen Ergebnisse des Studiums der moemission und Thermolumineszenz haben gezeigt, dass es nötig ist, sich ausführlicher mit der Erforschung dieser Erscheinungen und parallel mit n auch mit der Photoemission und Absorption, eventuell mit der Phot- higkeit zu befassen, und zwar vor allem im thermischen und optischen ntrenbereich. Die vorliegende Arbeit bezweckt, einige der ersten Ergeb- des genannten Studiums zu bringen.

2. Untersuchungsmethoden und NaCl-Kristalle

Zur Indikation der emittierten Elektronen bei der Thermoemission und oemission wurde wieder der Spitzenzähler angewandt. Die Thermolumines- wurde durch einen Photoelektronenvervielfacher FEU 19 angezeigt. Die einrichtung wurde näher in [10] beschrieben. Der gleichmässige Temperatur- eg betrug etwa 1,8 grad/sec. Zum Beleuchten des verfärbenen Kristalls e vorläufig ein einfacher Zeiss-Monochromator mit einem Glasprisma. Als quelle wurde eine 70 W Projektionslampe verwendet, die mit stabilisiertem a gespeist wurde. Die Monochromatortrommel wurde automatisch gleich- ig langsam gedreht. Die Photoemissionskurven wurden mit Hilfe eines rationskreises, der an den Schleifenoszillographen angeschlossen war, triert [10]. Ausserdem wurden gleichzeitig mittels eines Untersetzers 1 : 1000 mpulse direkt gezählt, damit der Einfluss der Zeitkonstante des Integra- kreises festgestellt und eliminiert werden konnte. Die Kurven der direkt alten Impulse stimmen mit den registrierten im wesentlichen gut überein.

Die Absorptionsmessungen wurden bei Zimmertemperatur am Monochromator UM 2 mit dem Glasprisma durchgeführt. Die Lichtquelle war eine 70 W Projektionslampe, der Indikator ein Photoelektronenvervielfacher FEU I angeschlossen an einen Verstärker mit Galvanometer »Multiflex«. Diese sehr empfindliche Einrichtung, hergestellt von J. KANTÚREK und K. SUK, wird an anderer Stelle beschrieben werden.

Die untersuchten NaCl-Proben wurden meistens von den gleichen Kristallen wie in [5] abgespalten. Diese wurden von J. TRNKA aus der Schmelze der verhältnismässig spektral- und lumineszenzreinen von M. Lébl hergestellten Natriumchlorids gezogen (l. c.). Die Spuren von Verunreinigungen wurden der soeben zitierten Arbeit angegeben. Das Tempern in Chlor wurde diesmal von Trnka folgendermassen durchgeführt: die Kristalle passender Grösse wurden in einem Quarzrohr auf die aus demselben Material verfertigten NaCl-Kristalle gelegt. Das Rohr wurde mit Chlor beim Druck von 1 Atm. gefüllt und abgeschmolzen. Das Tempern dauerte 7 Stunden bei 750 °C.

Die photochemische Verfärbung der Kristalle wurde durch Bestrahlung mit weichen Röntgenstrahlen (Röntgenröhre AEG 50T mit Berylliumfenster 30 kV, 30 mA, Entfernung des Präparats vom Brennpunkt 4,5 cm), also unter denselben Bedingungen wie in [5] durchgeführt. Die Bestrahlungszeiten sind bei den einzelnen Experimenten angegeben.

3. Messergebnisse und deren Analyse

Auf der Abb. 1 ist der Verlauf der Photoemission für die Kristalle, welche in Chlor getempert und mit Röntgenstrahlen kurz (30 Sek.) bestrahlt wurden. Die Verläufe der Photoemission für denselben, 1 Stunde lang bestrahlten Kristalle sind auf der Abb. 2 zu sehen. Die Kurven der Photoemission sind absichtlich so angeführt, wie sie registriert wurden, also ohne Reduktion auf die auffallende bzw. absorbierte Lichtenergie. In dieser Form sind sie nähmlich anschaulicher; denn auf der reduzierten Kurven ist die Lage von Photoemissionsmaxima weniger klar bemerkbar. In der Abb. 3 sind die Kurven der Photoemission von den in Chlor nicht getemperten NaCl-Kristallen, die mit Röntgenstrahlen 30 Sek. bestrahlt wurden, dargestellt. Die Abb. 4 zeigt den Verlauf der Thermoemission und Thermolumineszenz von einem in Chlor getemperten und 30 Sek. mit Röntgenlicht bestrahlten Kristall. Die Lumineszenz ist bei den Kristallen ohne Chlorüberschuss schwach. Die Kristalle mit stöchiometrischem Chlorüberschuss zeigten dagegen auch bei sehr kurzer Bestrahlung eine sehr intensive Lumineszenz, deren Farbe orangegelb war. In Abb. 5 ist die Absorptionskurve des kurz mit Röntgenlicht bestrahlten Kristalls für den F-Zentrenbereich dargestellt. Abb. 6 stellt die von GYULAI gemessenen Verläufe der Photoleitfähigkeit und Absorption (l. c.) dar.

Die erzielten Ergebnisse, die aus den angegebenen Abbildungen und aus unseren weiteren, hier nicht näher beschriebenen Versuchen folgen, können folgendermassen zusammengefasst werden:

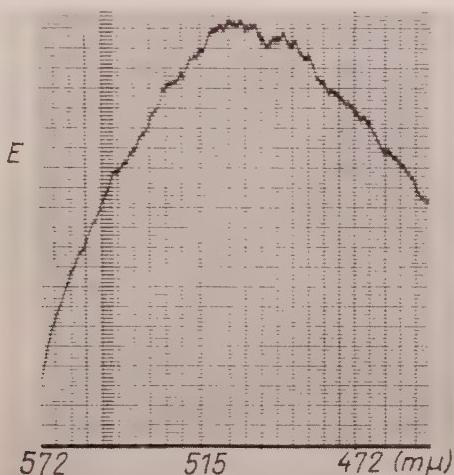


Abb. 3. Photoemissionskurve beim 30 Sek. bestrahlten Kristall ohne Chlorüberschuss

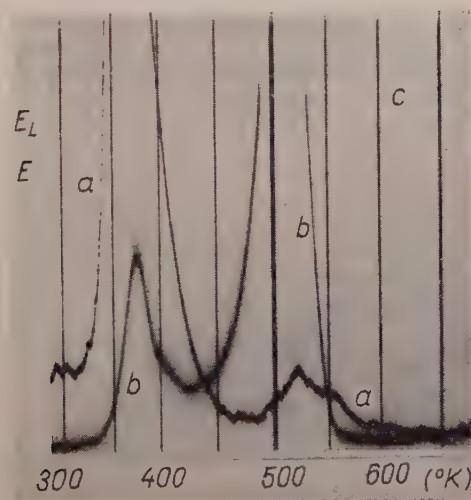


Abb. 4. Verlauf der Thermoemission (Kurve a) und der Thermolumineszenz (Kurve b) beim 0 Sek. mit Röntgenlicht bestrahlten Kristall mit Chlorüberschuss. Kurve c : Temperaturverlauf; E, E_L : Intensität der Thermoemission und Thermolumineszenz (beliebige Einheiten)

1. Bei den Kristallen mit stöchiometrischem Überschuss von Chlor, die kurz mit Röntgenlicht bestrahlt wurden, zeigt die Photoemissionskurve (Abb. 1) das höchste Maximum bei etwa 5200 \AA . Ihm folgen einige verschieden ausge-

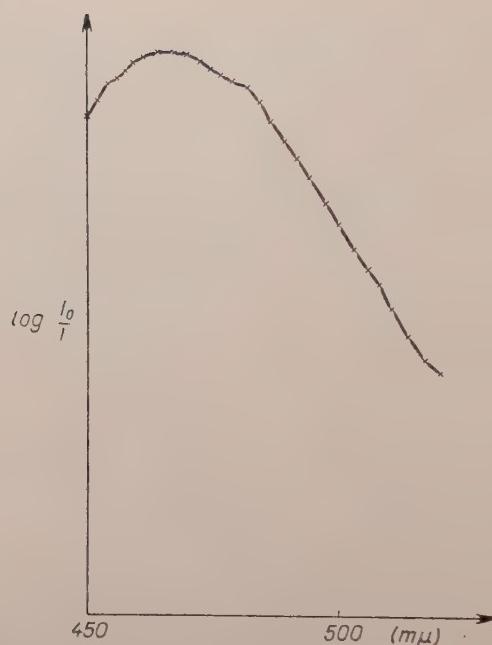


Abb. 5. Absorptionskurve des 5 Sek. bestrahlten Kristalls mit Chlorüberschuss

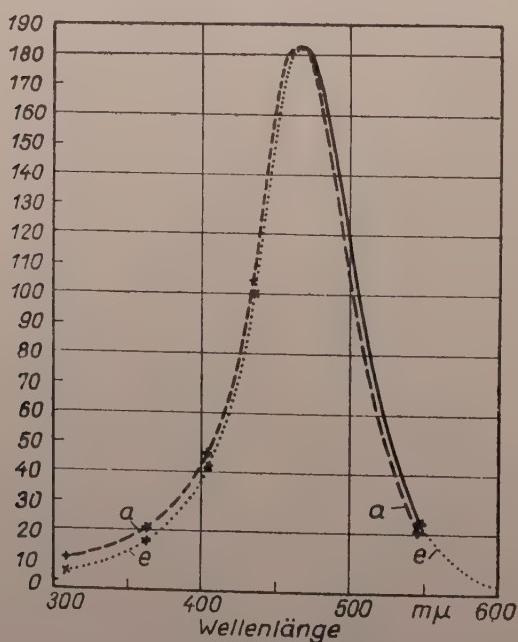


Abb. 6. Absorptionsverlauf (Kurve *a*) und Photoleitfähigkeitsverlauf (Kurve *e*) nach Z. GYUL.
(l. c.)

prägte Maxima. In der Absorptionskurve solcher Kristalle (Abb. 5) kann man fast in jedem Falle in der Umgebung der bezüglichen Wellenlängen Maxima beobachten.* Dazu ist zu bemerken, dass die Absorptionsmessungen bei diesen Kristallen im beträchtlichen Masse durch starke Fluoreszenz gestört wurden. Um genauere Messungen durchführen zu können, muss zuerst der Einfluss dieser Lumineszenz wesentlich vermindert werden. Auf der Thermoemissionskurve bei den Kristallen mit Chlorüberschuss (Abb. 4), die kurz mit Röntgenlicht bestrahlt wurden, liegt im Hochtemperaturbereich das am meisten ausgeprägte Maximum um 520° K. Bei den in Chlor getemperten aber stärker (z. B. 1 St.) mit Röntgenlicht bestrahlten Kristallen hat die Photoemissionskurve ihr höchstes Maximum erst bei etwa 4860 \AA . In der Thermoemissionskurve sind erst die Maxima oberhalb 520° K klarer erkennbar.

2. Bei den relativ wenig bestrahlten (30 Sek.) NaCl-Kristallen ohne Chlorüberschuss hat die registrierte Photoemissionskurve ihr höchstes Maximum bei ungefähr 5020 \AA , das nächste liegt um etwa 4880 \AA usw. (Abb. 3). Auf der Thermoemissionskurve sind erst die Maxima oberhalb 520° K klarer unterscheidbar.

3. Aus den Punkten 1 und 2 ist ersichtlich, dass die angeführten Photoemissions- und Absorptionsmaxima im Bereich der F-Absorptionsbande liegen, welche sich von etwa 4000 bis zu 5500 \AA ausbreitet.

Zu dem oben Angeführten halte ich für nötig hinzufügen, dass die Unterscheidung einer so grossen Anzahl von Maxima, die in einem verhältnismässig schmalen Temperatur- und Wellenlängenbereich liegen, wirklich schwierig ist. Dies war die Ursache, dass ich zwar mehrere der angeführten Fälle längst beobachtet hatte, sie meistens aber für Streuung hielt, die durch die einzelnen Proben und experimentellen Messfehler verursacht worden war. Deswegen wäre es auch vorzeitig, die genenseitige Zuordnung der einzelnen Absorptions-, Photoemissions- und Thermoemissionsmaxima schon auf Grund bisheriger Versuche durchführen zu wollen. Trotzdem kann man aber konstatieren, dass die beschriebene Mannigfaltigkeit der Maxima reell und durch die Existenz verschiedener »Zentren« verursacht ist. Aber die Frage, ob ausser den V-Zentren (vergl. [5]) dabei auch Verunreinigungen eventuell andere primäre Kristallfehlecke eine Rolle spielen, bleibt weiterhin unbeantwortet.

4. Zusammenfassung

Obwohl wir bis jetzt aus technischen Gründen die Photoleitfähigkeit in unseren Kristallen direkt nicht gemessen haben, kann man aus dem Vergleich der angegebenen Absorptions- und Photoemissionsversuchsergebnisse mit denen von GYULAI die Folgerung ziehen, dass die Photoemission zwar in

* Mit steigender Bestrahlungsdosis wird die Absorptionskurve immer glatter bis sie den wohlbekannten einfachen Verlauf erreicht.

Abhängigkeit von der Röntgenstrahlendosis und der Zeit mannigfaltigere Verläufe im Vergleich mit den bisher bekannten Photoleitfähigkeits- und Absorptionsverläufen aufweist, dass sie sich aber gegenüber der Absorption analog verhält wie die Photoleitfähigkeit. Daraus folgt, dass die Elektronen, welche aus verschiedenen Farbzentrren stammen, durch das Leitungsband durchlaufen was ein weiterer Hinweis für die Theorie des Verfassers über den Mechanismus der Exoelektronenemission ist [1]. Weil die Exoelektronenemission hauptsächlich bei den Isolatoren beobachtet wurde,* spielt anscheinend beim Austritt des Elektrons aus dem Kristall die Bildkraft die Hauptrolle. Daneben muss nach JOFFÉ [11] auch die Tiefe, aus welcher die Elektronen heraustreten, in Rechnung gezogen werden.

Weiter kann gefolgert werden, dass die beschriebenen Ergebnisse meiner früheren Schluss bestätigen, dass nämlich mehrere mit der F-Absorptionsbande sich überdeckende Banden existieren können, welche verschiedenen mit Elektronen besetzten Haftstellen zugehören. Zur Ausarbeitung der Modelle der betreffenden Farbzentrren [5] und eventuell zur Entscheidung, ob dabei auch Verunreinigungen oder andere primäre Kristaldefekte eine Rolle spielen können, ist bisher zu wenig Versuchsmaterial vorhanden.

Von der rein methodischen Seite ist aus dem Angeführten ersichtlich, dass es vorteilhaft ist auf derselben Probe bei kleiner Beleuchtungsintensität zuerst die optischen (Absorption, Photoemission, Photoleitfähigkeit und Photolumineszenz) und dann erst die thermischen Abhängigkeiten der Elektronenerscheinungen (Exoelektronenemission, Leitfähigkeit und Lumineszenz) zu messen.

Ich danke herzlichst K. LISTOŇOVÁ für die wirksame Mitarbeit an den Emissionsmessungen und K. SUK für die sorgfältig ausgeführten Absorptionsmessungen.

LITERATUR

1. A. BOHUN, APA, **10**, 353, 1957.
2. KOICHI KOBAYASHI, Phys. Rev., **102**, 348, 1956.
3. A. BOHUN, Čes. čas. fys., **4**, 427, 1954; Czechosl. J. Phys., **5**, 64, 1955.
4. K. LINTNER und E. SCHMID, APA, **10**, 313, 1957.
5. A. BOHUN und J. TRNKA, Čes. čas. fys., **7**, 1957, Nr. 6 (im Druck).
6. F. SEITZ, Rev. Mod. Phys., **26**, 7, 1954.
7. Z. GYULAI, Zs. f. Phys., **31**, 296, 1925; **32**, 103, 1925.

* Bei der Exoelektronenemission von Metallen und guten Halbleitern, wie Ge, handelt es sich wahrscheinlich nur um Elektronenaustritt aus einer oberflächlichen Oxydschicht. Die Nachlieferung der Elektronen in das Leitungsband besorgt der exothermische Oxydationsprozess aus der Metallunterlage, wie ich auf Grund der Grayschen Theorie der Oxydation bei der Diskussion auf der Exoelektronentagung in Innsbruck (September 1956 [1]) von neuem erwähnt habe. Dabei kann es freilich auch zum Anhaften der Elektronen (Bildung von Farbzentrren) und deren thermischer oder optischer Wiederbefreiung kommen.

4. G. W. NEILSON und A. B. Scott, Reports Conf. Bristol, 297, 1954; N., INCHASPE Phys. Rev., **106**, 898, 1957.
5. P. S. TARTAKOWSKIJ, Внутренний Фотоэффект в диэлектриках, GITTL Moskva - Leningrad, 22, 1940.
6. A. BOHUN, Čes. čas. fys., **5**, 75, 1955; Czechosl. J. Phys., **5**, 224, 1955.
7. A. F. JOFFÉ, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, Moskva—Leningrad 278, 1957.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ NaCl

А. БОГУН

Резюме

В статье исследуется эмиссия электронов, термолюминесценция и поглощение кристаллах NaCl, окрашенных облучением рентгеновскими лучами. Результаты исследования показали, что основной ход кривых отдельных явлений имеет несколько больших максимумов. Итак, автором доказан один сделанный им ранее вывод, по которому в F полосе поглощения перекрывается несколько полос, которые относятся к различным ловушкам, заполненным электронами. Сходность фотоэмиссии и фотопроводимости, следующая из параллельности кривых поглощения, кривых фотоэмиссии и фотопроводимости опять показывает, что излученные электроны, происходящие из раньше помянутых центров, до выхода из кристалла, пробегают через полосу проводимости, как это следует из теории автора относительно механизма экзоэлектронной эмиссии.

ZUR THEORIE DER KRISTALLISATIONSGESCHWINDIGKEIT

Von

R. KAISCHEW

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER BULGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, SOFIA
(Eingegangen 27. VII. 1957)

Es wird auf Grund eigener und von STRANSKI eingeführter physikalischen Grundlagen mit Hilfe eines vereinfachten Rechenschemas nach BECKER und DÖRING die lineare Kristallwachstums geschwindigkeit fehlerfreier Kristalle bestimmt. Bei kleiner Übersättigung führt die Bildung eines jeden zweidimensionalen Keimes zur Anlagerung einer neuen Atomschicht auf die Kristallfläche.

In der Theorie der Kristallisationsgeschwindigkeit fehlerfreier Kristalle [1] wird angenommen, dass die Bildung einer neuen Netzebene auf der Fläche eines Kristalls durch die Bildung eines »zweidimensionalen Keims« eingeleitet wird. Dies bedeutet, dass zweidimensionale Kriställchen, gebildet auf der Kristallfläche, erst dann in tangentieller Richtung spontan wachsen können, wenn sie eine kritische Grösse überschritten haben. Diese kritische Grösse hängt von der Übersättigung ab und ist umso kleiner, je grösser die Übersättigung ist.

Die Bildung eines solchen wachstumsfähigen zweidimensionalen Kriställchens, welches eben als »zweidimensionaler Keim« bezeichnet wird, erfordert eine verhältnismässig grosse Aktivierungsenergie, die mit Zunahme der Übersättigung abnimmt. Die weitere Ausbreitung des einmal gebildeten zweidimensionalen Keims über die ganze Kristallfläche erfordert dagegen keine nennenswerte Aktivierungsenergie und geht daher sehr schnell vor sich. Bei dieser Sachlage ist es klar, dass die sogenannte Kristallisationsgeschwindigkeit v , d. h. die Geschwindigkeit mit der sich die betreffende Kristallfläche in normale Richtung verschiebt, in erster Linie durch die Bildungsgeschwindigkeit I zweidimensionaler Keime bestimmt sein wird. Daher kann man nach VOLMER die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit durch den Ausdruck angeben

$$v = C \cdot e^{-\frac{A_k}{kT}}. \quad (1)$$

Hierin bedeutet A_k die Aktivierungsenergie für die Bildung des zweidimensionalen Keims, die man gewöhnlich als Keimbildungsarbeit bezeichnet. Diese Energie kann thermodynamisch berechnet werden. Der Faktor C vor der Exponentialfunktion kann dagegen nur auf Grund kinetischer Betrachtungen ermittelt werden.

Eine solche kinetische Betrachtung wurde erstmalig von mir und von STRANSKI [2] durchgeführt. In der gleichen Zeit wurde von uns auch das Problem der homogenen Bildung von Tröpfchen und Kriställchen aus übersättigtem Dampf bearbeitet [3]. Trotzdem das Resultat dieser Rechnungen im allgemeinen die wichtigsten Faktoren, die für den Keimbildungsvorgang charakteristisch sind, richtig wiedergab, zeigte die spätere Analyse der Tröpfchenbildung von BECKER und DÖRING [4], dass wegen der von uns benutzten mathematischen Vereinfachungen, der Faktor vor der Exponentialfunktion in unserem Ausdruck für die Tröpfchenbildungsgeschwindigkeit nicht ganz richtig ist. Durch Verwendung einer exakteren mathematischen Rechenmethode konnten diese Autoren dann den Fall der Tröpfchenbildung genauer berechnen.

In der letzten Zeit habe ich mich erneut mit dem Fall der Kristallbildung befasst [5]. Durch Ausnützung der früher von mir und von STRANSKI eingeführten physikalischen Grundlagen und mit Hilfe eines vereinfachten Rechenschemas nach BECKER und DÖRING habe ich einen Ausdruck für die Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit erhalten, welcher dem BECKER-DÖRINGSchen Ausdruck für die Tröpfchenbildung sehr ähnlich ist, jedoch einen Faktor enthält, welcher für das Kristallwachstum charakteristischen Bildung zweidimensionaler Keime Rechnung trägt.

Diese Untersuchung gibt mir nun Anlass, auch den Fall der linearen Kristallisierungsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise neu zu berechnen. Dabei werde ich die Bildungsgeschwindigkeit quadratischer zweidimensionaler Keime über die kubische Fläche eines Kristalls aus einer übersättigten Dampfphase betrachten. Wir nehmen an, dass die auf der Kristallfläche gebildeten quadratischen zweidimensionalen Kriställchen nur durch Anlagerung oder Ablösung von einzelnen Atomreihen an ihren Rändern wachsen bzw. sich auflösen können.

Wir betrachten nun den stationären Zustand, der sich einstellt wenn man die Übersättigung der Dampfphase konstant hält und alle zweidimensionalen Kriställchen entfernt, die eine Randlänge, bestehend aus s Atomen erreicht haben. Dabei soll s gross im Vergleich mit der Anzahl ν_0 der Atome sein, welche die Randreihe des zweidimensionalen Keims bei der vorhandenen Übersättigung bilden.

Bei diesem stationären Zustand wird sich eine bestimmte, zeitlich konstante Verteilung der Anzahl der verschieden grossen zweidimensionalen Kriställchen einstellen. Wir bezeichnen mit z , die Anzahl (pro Quadratzentimeter Kristalloberfläche) der zweidimensionalen Kriställchen mit ν Atomen in der Randreihe im stationären Zustand. Andererseits soll a_ν die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines zweidimensionalen Kriställchens von der Klasse ν in die Klasse $\nu + 1$ (pro Sekunde) bedeuten und b_ν die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Übergang von der Klasse ν in die Klasse $\nu - 1$. Da der Zustand stationär ist, muss, wie oben betont, die Anzahl der Kriställchen in den verschiedenen Klassen zeitlich konstant bleiben. Dies bedeutet, dass die Anzahl der

Kriställchen, welche pro Sekunde und Quadratzentimeter Kristalloberfläche von der Klasse v in die Klassen $v + 1$ und $v - 1$ übergehen, gleich sein muss der Anzahl der Kriställchen, welche von den Klassen $v - 1$ und $v + 1$ in die Klasse v übergehen, d. h. es muss gelten

$$a_v z_v + b_v z_v = a_{v-1} z_{v-1} + b_{v+1} z_{v+1}, \quad (2)$$

oZW.

$$a_{v-1} z_{v-1} - b_v z_v = a_v z_v - b_{v+1} z_{v+1}. \quad (3)$$

Diese Relation gilt für alle Werte von v , sodass man folgende Gleichungen hin- schreiben kann

$$a_1 z_1 - b_2 z_2 = a_2 z_2 - b_3 z_3 = \dots = a_v z_v - b_{v+1} z_{v+1} = \dots = a_{s-1} z_{s-1} = I. \quad (4)$$

In der letzten Gleichung fehlt das Glied $b_s z_s$, da, wie angenommen, z_s auf Null gehalten wird, indem alle zweidimensionalen Kriställchen, welche die Klasse s erreichen, entfernt werden. Die gesuchte Bildungsgeschwindigkeit zweidimensionaler Keime ist offenbar durch die Anzahl I solcher Kriställchen, die pro Sekunde von einem Quadratzentimeter Kristalloberfläche entfernt werden, gegeben.

Die obigen Gleichungen können auch in folgende Form geschrieben werden

$$\begin{aligned} \frac{I}{a_1} &= z_1 - \frac{b_2 z_2}{a_1}, \\ \frac{I}{a_2} &= z_2 - \frac{b_3 z_3}{a_2}, \\ &\vdots \\ \frac{I}{a_v} &= z_v - \frac{b_{v+1} z_{v+1}}{a_v}, \\ &\vdots \\ \frac{I}{a_{s-2}} &= z_{s-2} - \frac{b_{s-1} z_{s-1}}{a_{s-2}}, \\ \frac{I}{a_{s-1}} &= z_{s-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Man kann nun nach BECKER und DÖRING die Zwischenglieder eliminieren, indem man die zweite Gleichung mit $\frac{b_2}{a_1}$ die dritte mit $\frac{b_2 b_3}{a_1 a_2}$, die v -te Gleichung mit

$\frac{b_2 b_3 \dots b_v}{a_1 a_2 \dots a_{v-1}}$ usw. multipliziert und sämtliche $s - 1$ Gleichungen summiert. Auf diese Weise erhält man für die Bildungsgeschwindigkeit zweidimensionaler

Keime den Ausdruck

$$I = \frac{z_1}{\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \cdot \frac{b_2}{a_1} + \frac{1}{a_3} \cdot \frac{b_2 b_3}{a_1 a_2} + \dots + \frac{1}{a_{s-1}} \cdot \frac{b_2 b_3 \dots b_{s-1}}{a_1 a_2 \dots a_{s-2}}}, \quad (6)$$

oder kürzer geschrieben

$$I = \sum_{v=1}^{s-1} \frac{z_1}{\frac{1}{a_v} \cdot \frac{b_2 b_3 \dots b_v}{a_1 a_2 \dots a_{v-1}}}. \quad (7)$$

Bei der weiteren Berechnung werden wir das Modell eines homöopöaren Kristalls mit einfachem kubischem Gitter benützen, bei dem nur Kräfte zwischen nächsten Nachbaratomen wirken. Die Arbeit zur Trennung zweier solcher Nachbaratome bezeichnen wir mit ψ . Da der zweidimensionale Keim sich in einem labilen Gleichgewicht mit der übersättigten Dampfphase befindet, muss die mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}$ für die Randreihe desselben, bestehend aus v_0 Atomen, dem chemischen Potential der Dampfphase gleich sein [6]. Diese Arbeit kann leicht berechnet werden, wenn man berücksichtigt, dass bei der Ablösung einer solchen Randreihe $3v_0 - 1$ Bindungen zwischen Nachbaratomen gelöst werden sollen, während die Anzahl der abgelösten Atome v_0 beträgt. Es ergibt sich nämlich

$$\bar{\varphi} = 3\psi - \frac{\psi}{v_0}. \quad (8)$$

Berechnen wir jetzt die Aktivierungsenergie w_v für die Anlagerung einer neuen Atomreihe längs des Randes eines zweidimensionalen Kriställchen mit v_0 Atomen in der Randreihe, bzw. diejenige w_v^* für die Ablösung einer Atomreihe vom Rande eines solchen Kriställchens.

Bei der Anlagerung einer neuen Atomreihe erfordert nur die Anlagerung des ersten Atoms eine Aktivierungsenergie, da dieses Atom mit nur zwei Nachbaratomen am Kristall gebunden ist, und folglich seine Abtrennungsarbeit 2ψ kleiner als $\bar{\varphi}$ ist. Alle folgenden, der Reihe nach sich anlagernden Atome werden dann am Kristall mit drei Nachbaratomen gebunden, sodass ihre Anlagerung mit Energiegewinn erfolgt ($3\psi > \bar{\varphi}$). Auf diese Weise ergibt sich die Aktivierungsenergie w_v für die Anlagerung einer neuen Atomreihe längs des Randes eines zweidimensionalen Kriställchens zu [2]

$$w_v = \bar{\varphi} - 2\psi = \psi \left(1 - \frac{1}{v_0} \right). \quad (9)$$

Se man sieht ist diese Aktivierungsenergie unabhängig von der Reihenlänge des zweidimensionalen Kriställchens.

Andererseits müssen bei der Ablösung einer Atomreihe vom Rande des eindimensionalen Kriställchens mit ν Atomen in der Randreihe $\nu - 1$ Atome gelöst werden, die mit drei Nachbarn am Kristall gebunden sind. Das zuletzt zulösende Atom ist dagegen mit nur zwei Nachbaratomen am Kristall gebunden und dessen Ablösung erfolgt mit Energiegewinn. Daher ergibt sich die Aktivierungsenergie w_v^* für die Ablösung der Atomreihe zu [2]

$$w_v^* = (\nu - 1)(3\psi - \bar{\varphi}) = \psi \left(\frac{\nu}{\nu_0} - \frac{1}{\nu_0} \right). \quad (10)$$

Die Aktivierungsenergie hängt von der Reihenlänge ab.

Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien für die Ablösung und die Anlagerung einer Atomreihe eines zweidimensionalen Kriställchens mit ν Atomen in der Randreihe ergibt sich somit zu

$$w_v^* - w_v = \psi \left(\frac{\nu}{\nu_0} - 1 \right). \quad (11)$$

Nun treten im Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit I zweidimensionaler Keime die Verhältnisse $\frac{b_\nu}{a_{\nu-1}}$ auf. Hier bedeutet b_ν die Wahrscheinlichkeit

für das Übergehen eines zweidimensionalen Kriställchens von der Klasse ν in die Klasse $\nu - 1$ und $a_{\nu-1}$ die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Übergang von der Klasse $\nu - 1$ in die Klasse ν . Damit aber ein Kriställchen in der Klasse ν in die Klasse $\nu - 1$ übergeht, müssen die Atomreihen an zweien benachbarten Rändern abgelöst werden, und umgekehrt, damit das Kriställchen von der Klasse $\nu - 1$ in die Klasse ν übergeht, müssen neue Atomreihen an zweien seiner benachbarten Ränder angelagert werden. Daher kann man die Differenz der Aktivierungsenergien dieser Vorgänge $W_v^* - W_{\nu-1} \approx 2(w_v^* - w_v)$ setzen und für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten b_ν und $a_{\nu-1}$ entsprechend

$$\frac{b_\nu}{a_{\nu-1}} = e^{-\frac{W_v^* - W_{\nu-1}}{kT}} = e^{\frac{2\psi}{kT} \left(1 - \frac{\nu}{\nu_0} \right)}. \quad (12)$$

zurechnen.

Auf Grund dieses Ausdrückes ergibt sich das Produkt

$$\frac{b_2 b_3 \dots b_\nu}{a_1 a_2 \dots a_{\nu-1}} \approx e^{\frac{2\psi}{kT} \int \left(1 - \frac{\nu}{\nu_0} \right) d\nu} = e^{\frac{\psi \nu_0}{kT} \left(2 \frac{\nu}{\nu_0} - \frac{\nu^2}{\nu_0^2} \right)}. \quad (13)$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass der Ausdruck

$$\psi v_0 \left(2 \frac{v}{v_0} - \frac{v^2}{v_0^2} \right)$$

die Arbeit A_v zur isotherm-reversiblen Bildung eines zweidimensionalen Kristallchens mit v Atomen in der Randreihe auf der Kristallfläche bei der vorhandenen Übersättigung darstellt. Die Grösse ψv_0 ergibt andererseits die Arbeit A_k zur Bildung des zweidimensionalen Keims bei derselben Übersättigung.

Die Bindungsenergie eines zweidimensionalen Kriställchens mit v Atomen in der Randreihe, bestehend aus v^2 Atomen, ist nämlich $\psi(3v^2 - 2v)$, und die Bildungsarbeit A_v entsprechend

$$A_v = v^2 \bar{\varphi} - \psi(3v^2 - 2v) = \psi v_0 \left(2 \frac{v}{v_0} - \frac{v^2}{v_0^2} \right). \quad (1)$$

Für den Keim ist $v = v_0$ und somit $A_k = \psi v_0$.

Die weitere Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit I der zweidimensionalen Keime erfolgt folgendermassen. Die im Nenner des Ausdrückes für auftretende Summe kann annähernd als Integral dargestellt werden

$$\sum_{v=1}^{s-1} \frac{1}{a_v} \cdot \frac{b_2 b_3 \dots b_s}{a_1 a_2 \dots a_{s-1}} \approx \int_1^{s-1} \frac{1}{a_v} e^{\frac{A_k}{kT} \left(2 \frac{v}{v_0} - \frac{v^2}{v_0^2} \right)} dv.$$

Bei unserem Modell ist die Grösse a_v unabhängig von v , da w_v unabhängig von v ist. Andererseits kann man den Ausdruck $2 \frac{v}{v_0} - \frac{v^2}{v_0^2}$ im Exponenten der Form $1 - \frac{1}{v_0^2}(v - v_0)^2$ schreiben. Auf diese Weise wird das obige Integral

$$\frac{1}{a} e^{\frac{A_k}{kT}} \int_1^{s-1} e^{-\frac{A_k}{v_0^2 kT} (v-v_0)^2} dv.$$

Der Integrand hat ein scharfes Maximum für $v = v_0$. Führt man als Variable $\xi = v - v_0$ ein und zieht man in Betracht, dass $s \gg v_0$ angenommen war, und dass bei nicht zu grossen Übersättigungen $v_0 \gg 1$ ist, so ergibt sich der Wert des obigen Integrals zu

$$\frac{1}{a} e^{\frac{A_k}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{A_k}{v_0^2 kT} \xi^2} d\xi = \frac{1}{a} e^{\frac{A_k}{kT}} \sqrt{\frac{\pi v_0^2 kT}{A_k}}.$$

Auf diese Weise erhält man schliesslich für die Bildungsgeschwindigkeit zweidimensionaler Keime den Ausdruck

$$I = \frac{z_1 a}{v_0} \sqrt{\frac{A_k}{\pi k T}} e^{-\frac{A_k}{kT}}$$

Ierin ist $a \sim e^{-\frac{2 w_p}{kT}} = e^{-\frac{2 \psi}{kT} \left(1 - \frac{1}{v_0}\right)}$, da für den Übergang eines zweidimensionalen Kriställchens in die nächsthöhere Klasse an zwei seiner benachbarten änder neue Atomreihen angelagert werden müssen.

Bei nicht zu grossen Übersättigungen wird die Zeit, in welcher im Mittel n Keim auf der betrachteten Kristallfläche gebildet wird, sehr gross sein im Vergleich mit der Zeit, die für das Auswachsen des Keims über die ganze Kristallfläche notwendig ist. Mit anderen Worten führt bei kleinen Übersättigungen die Bildung eines jeden zweidimensionalen Keims zu der Anlagerung einer neuen Atomschicht auf die Kristallfläche. Daher kann man die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit v , welche durch die Anzahl der Atomschichten, die pro Sekunde auf der Kristallfläche gebildet werden, gegeben ist, gleich $v = f \cdot I$ setzen, wo f den Flächeninhalt der Kristallfläche in Quadratzentimeter bedeutet.

Wie schon am Anfang betont wurde, bezieht sich die obige Betrachtung auf das Wachstum fehlerfreier Kristalle. Wie FRANK [7] gezeigt hat, führt das Vorhandensein von Schraubenversetzungen zu der Bildung spiralförmiger Wachstumsstufen, welche den sich anlagernden Atomen eine nichtverschwindende Wachstumsstufe bieten, und auf diese Weise die Bildung zweidimensionaler Keime erübrigen.

SCHRIFTTUM

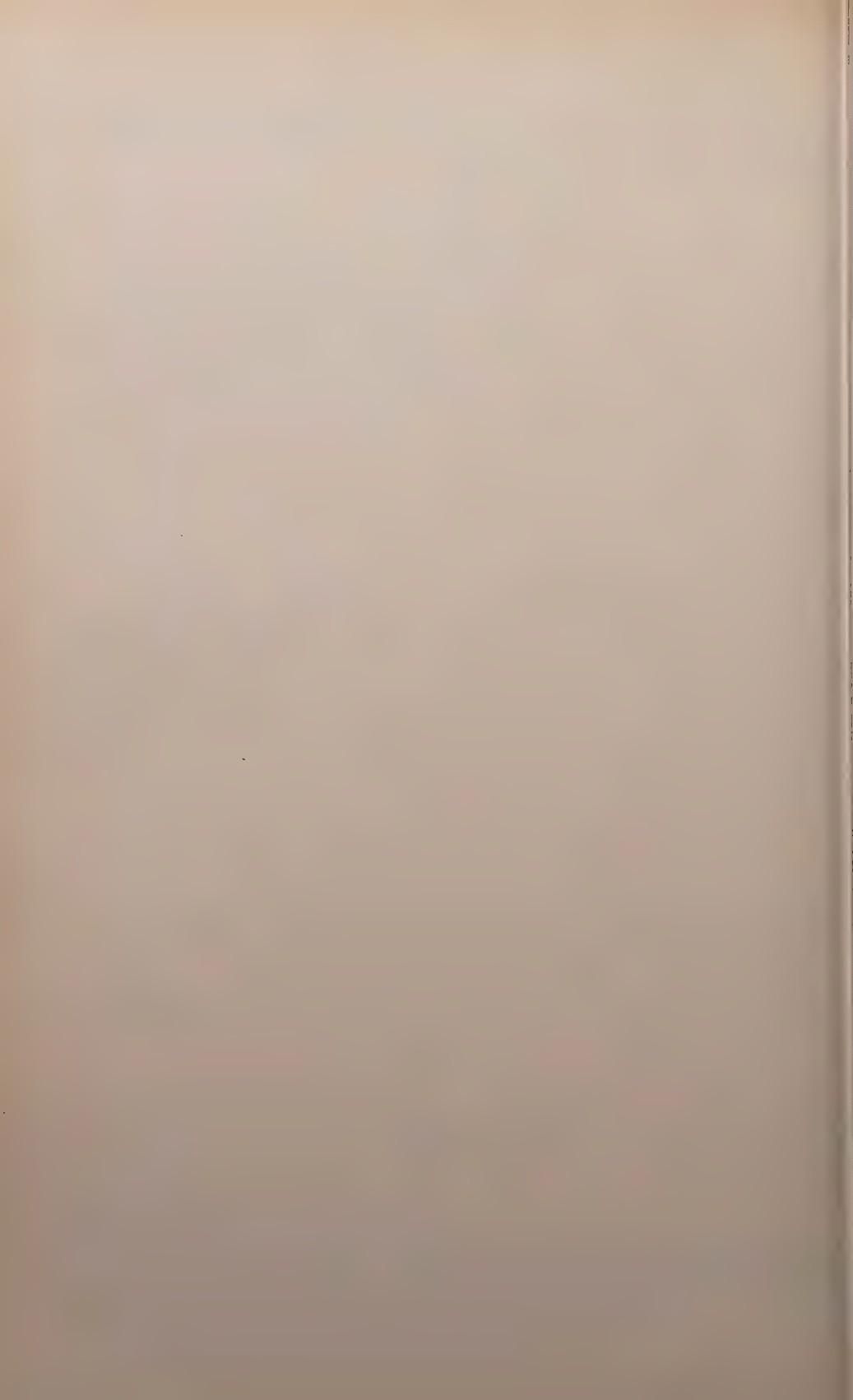
- Siehe z. B. M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.
- R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Zeitschr. f. phys. Chem., **A**, **170**, 295, 1934.
- R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Zeitschr. f. phys. Chem., **B**, **26**, 317, 1934.
- R. BECKER und W. DÖRING, Annalen d. Phys., **24**, 719, 1935.
- R. KAISCHEW, Zeitschr. f. Elektrochem., **61**, 35, 1957.
- Siehe z. B. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Physik. Zeitschr., **36**, 393, 1935 ; M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig, 1939.
- F. C. FRANK, Disc. Farad. Soc., **5**, 48, 1949. Vergl. auch R. KAISCHEW, E. BUDEWSKI und J. MALINOWSKI, Zeitschr. f. phys. Chem., **204**, 348, 1955.

ЗАМЕЧАНИЯ К ТЕОРИИ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛА

Р. КАЙШЕВ

Резюме

Автор определяет линейную скорость роста кристалла в бездефектных кристаллах при помощи применения метода Беккера—Дёринга к расчету скорости образования центров кристаллизации согласно изложенным раньше автором и Странским принципам. В случае малого пересыщения каждое образование двухмерного центра приводит к аслюению на поверхность кристалла нового атомного слоя.



EINIGE BEMERKUNGEN ZUM GYULAI—HARTLYSCHEN DRUCKEFFEKT

Von

J. BOROS

INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE PHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR DIE BAUINDUSTRIE
BUDAPEST

(Vorgelegt von I. Kovács. — Eingegangen 1. VIII. 1957)

Es wird ein kurzer Überblick über jene Untersuchungen gegeben, die durch die Ergebnisse von Gyulai und Hartly eingeleitet wurden. Verfasser bespricht seine eigenen Messungen an gefärbten Alkalihalogeniden, Kalkspat und Gips, die entweder überhaupt nicht oder nur in ungarischer Sprache veröffentlicht wurden. Ferner werden weitere Messergebnisse im Zusammenhang mit den hier besprochenen Untersuchungen diskutiert.

Vor dreissig Jahren stellten GYULAI und HARTLY bei NaCl-Einkristallen fest, dass die Leitfähigkeit des Kristalls bei einseitigem Druck einen plötzlichen Anstieg zeigt. Ihre Ergebnisse wurden in der Zeitschrift für Physik und auch in ungarischer Sprache veröffentlicht [1]. Später konnten an anderem Kristallmaterial ähnliche Erscheinungen festgestellt werden. Die Ergebnisse von GYULAI und HARTLY werden bis heute in der Literatur oft besprochen, hauptsächlich seitdem die Halbleiterphysik und die Physik der Versetzungen in dem Vordergrund traten.

Der Verfasser wurde als Schüler GYULAI'S noch als Student in die wissenschaftliche Arbeit GYULAI'S einbezogen, seine ersten Arbeiten bezogen sich eben auf diesen Druckeffekt. Gewisse Ergebnisse seiner Messungen wurden in der Zeitschrift für Physik, andere in ungarischer Sprache veröffentlicht. Der Verfasser möchte nun diese Gelegenheit dazu benützen, um eine zusammenfassende Darstellung von jenen Untersuchungen zu geben, die durch GYULAI'S Arbeiten in Gang gebracht wurden und ferner um von bisher nur in ungarischer Sprache veröffentlichten oder unveröffentlichten Ergebnissen zu berichten.

Den Impuls zu den GYULAI—HARTLYSchen Untersuchungen gab die mechanische »locker-Ion« Theorie [10], die viele bis dahin schwer verständliche Erscheinungen zu erklären suchte. So war es z. B. schwierig zu erklären, warum die Reißfestigkeit der Steinsalzeinkristalle viel geringer war als dies theoretisch zu erwarten war. Diesbezügliche Untersuchungen wurden von JOFFÉ durchgeführt [5]. Eine weitere Schwierigkeit zeigte sich beim Verständnis der eigenen und lichtelektrischen Leitfähigkeit der Kristalle. SMEKAL nahm an, dass der Kristall aus winzigen Kristallblöckchen aufgebaut ist, die vollkommener sind als der von ihnen aufgebaute Einkristall.

In dieser Beziehung sollen die von GYULAI in den letzten Jahren unternommenen Untersuchungen erwähnt werden [3]. GYULAI nahm an, dass die

sogenannten Nadelkristalle viel vollkommener sind als die makroskopisch Kristalle. Nach mehrjähriger Arbeit gelang es, eine detaillierte Methode zur Züchtung von NaCl Nadelkristallen auszuarbeiten. Es konnten einige cm lange Nadeln von einigen μ Dicke gezüchtet werden, deren Zerreissfestigkeit ein mehrfaches der von JOFFÉ angegebenen Werte für Einkristalle war. Die gemessenen Werte stehen jenen Werten schon ziemlich nahe, die bei vollkommenen Einkristallen theoretisch erwartet werden können.

Die SMEKALSchen »locker-Ionen« besetzen die Oberflächen der Kristallblöcke. Diesen Ionen mass SMEKAL eine grosse Rolle bei der »strukturempfindlichen« elektrischen Leitfähigkeit der Kristalle bei.

Die GYULAI—HARTLYSchen Untersuchungen wollten u. a. eben die Auffassung experimentell unterstützen.

Ähnliche Messungen wurden schon vorher auch von JOFFÉ und ZECHNER WITZER durchgeführt [5, 6]. Beide verformten NaCl-Einkristalle sprunghaft im Temperaturgebiet 530—590° C. In den veröffentlichten Diagrammen konnten geringe Stromsprünge festgestellt werden. Sie massen aber denselben keinerlei Wichtigkeit bei und zogen den Schluss, dass der SMEKALSche Gedanke unrichtig sei. Tatsächlich kann aber bei so hoher Temperatur überhaupt kein Effekt erwartet werden, da die Eigenleitung des Kristalls in diesem Temperaturgebiet schon sehr gross ist und den erwarteten Effekt überdeckt.

GYULAI und HARTLY führten ihre Messungen bei 30° C durch. Zu den Untersuchungen wurde ein Pressapparat gebaut, der GYULAI in alle die Institute begleitete, deren Leiter er später wurde. Der Apparat befindet sich zur Zeit in dem unter GYULAI's Leitung stehenden Institut für Experimentelle Physik der technischen Universität für die Bauindustrie, Budapest. Die Kristalle wurden in diesem Apparat einem einseitigen Druck unterworfen, der Kristall wurde sprunghaft belastet. Bei sprunghafter Erhöhung der Belastung konnten Stromsprünge gemessen werden, deren Grösse von der einseitigen Belastung abhängt. Die Stromsprünge waren bei einigen Fällen die 40—50-fache der ursprünglichen Leistungswerte. Der erhöhte Strom nahm rasch ab und — von der Belastung abhängend — erreichte in vier bis fünf Minuten den ursprünglichen Wert.

Die Stromsprünge schienen den SMEKALSchen Gedanken zu unterstützen. Die Erscheinung wurde so interpretiert, dass unter dem einseitigen Druck Gleitungen im Kristall auftreten, während der Gleitung entstehen viele Kristallfehler, die für die sprunghafte Erhöhung des Leistungsstromes verantwortlich sind. Schon bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass durch die Verformung eine Verfestigung im Kristall zustande kommt, in dem, wenn der Kristall ähnlich zur ersten Belastungsserie weiter belastet wird, keine weiteren Stromsprünge feststellbar sind. Die Verfasser stellten fest, dass eine 24 stündige Erholung bei 40—50° C nicht genügend ist und sie stellten in Aussicht, dass einen von ihnen den Erholungsprozess in Abhängigkeit von einer Wärmebehandlung untersuchen würde.

Die Feststellung des Druckeffektes war ein wichtiger Beweis für die «Pucker-Ionen»-Theorie. JOFFÉ teilte jedoch diese Auffassung nicht. Er befasste sich in einer in 1930 erschienenen Arbeit [7] eingehend mit der Frage und verwarf die Theorie. Nach seiner Auffassung kann der von GYULAI und HARTLY fundene Effekt auch so gedeutet werden, dass beim Druck der Polarisationsstrom eine solche Verminderung erfährt, dass der Leistungsstrom sprunghaft sinkt.

Ein Mitarbeiter JOFFÉS, STEPANOW, veröffentlichte Messergebnisse im Jahre 1933 [11]. Er baute einen ebensolchen Apparat wie GYULAI und wiederholte die GYULAI—HARTLYSchen Messungen. In seiner Arbeit versuchte er, die auch von ihm festgestellten Stromsprünge anders zu deuten. Nach seiner Auffassung erwärmen sich die winzigen Kristallvolumina beträchtlich bei der elastischen Verformung. Die Stromsprünge können nun durch die Leitfähigkeitszähmung der erwärmten Volumina erklärt werden.

SEIDL führte in 1932 an piezo-elektrischem Quarz den in der GYULAI'schen Arbeit veröffentlichten Messungen [8] ähnliche aus und erhielt ähnliche Stromsprünge.

Der Verfasser begann sich mit diesem Thema in 1933 zu befassen. Seine erste Arbeit war die noch von GYULAI und HARTLY im 1928 in Aussicht gestellte Untersuchung über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Erholung. Die Messeinrichtung und Messmethode war dieselbe wie bei GYULAI und HARTLY. Die Kristalle wurden schrittweise belastet und die Stromsprünge gemessen. Anschließend wurden die Kristalle einige Stunden auf einigen 100° C getempert. Zur Erholung ist eine hohe Temperatur notwendig. Nach der Wärmebehandlung wurden die Kristalle in denselben Schritten belastet wie vor der Behandlung und es wurden die Stromsprünge gemessen. Die Sprünge nach der Wärmebehandlung waren geringer als die Sprünge bei der ersten Messung. Im Falle einer vollkommenen Erholung war die Höhe der Sprünge dieselbe wie im Falle der ersten Messung. Mass der Erholung war das Verhältnis der Sprünge vor und nach der Wärmebehandlung. Ein Teil dieser Ergebnisse wurde in einer mit GYULAI gemeinsam verfassten Arbeit in der Zeitschrift für Physik in 1935 veröffentlicht [2].

Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit anderen Kristallen durchgeführt. Zunächst untersuchten wir weitere Alkalihalogenid-Kristalle. Während die ersten Messungen an natürlichen Steinsalz-Kristallen aus Wieliczka durchgeführt wurden, benützten wir zu den weiteren Untersuchungen synthetische, aus der Schmelze gezogene Kristalle. Die synthetischen Kristalle wurden alle in Göttingen während GYULAI'S dortigem Aufenthalt (1925—26) hergestellt.

Synthetische NaCl-, KCl-, KBr-, NaBr- und KJ-Kristalle wurden der Reihe nach untersucht. Der Druckeffekt war ausgeprägter bei synthetischen NaCl-Kristallen als beim natürlichen Steinsalz. Der Effekt war auch bei den anderen Kristallen feststellbar und zwar waren die Stromsprünge im

allgemeinen grösser als bei den natürlichen Steinsalzkristallen aus Wieliczka die bei den ursprünglichen Versuchen gemessen wurden.

Bei den Untersuchungen an natürlichen NaCl-Kristallen wurden auch solche Messungen durchgeführt, bei denen aus dem Einkristall ein solches poliertes Kristallplättchen hergestellt wurde, bei dem die polierte Oberfläche einen von 45° -igen Winkel mit der Würfelfläche einschloss. Bei solchen Kristallplättchen wurden $1/3$ bzw. $1/2$ so grosse Stromsprünge gemessen wie bei einer Belastung der Würfelflächen in der ursprünglichen Richtung. Der Druckeffekt war auch im Falle von NaCl Pastillen feststellbar. Neben den Alkalihalogenidkristallen zeigten Kalkspat (CaCO_3) und Gipskristalle ähnliche Stromsprünge. In beiden Fällen war der Stromgang derselbe, die Sprünge waren aber geringer besondert bei den Gipskristallen. Untersuchungen mit Kupfersulfat-, Alaun- und Schwefelkristallen führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Diese Untersuchungen wurden bis jetzt noch nicht veröffentlicht.

Tabelle I

Sprunghafte (vorübergehende) Änderung der spezifischen Leitfähigkeit bei kolloidalen und U-Zentren enthaltenden KBr- und KCl-Kristallen in $10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Einheiten

Laufende Messungs- Nummer	Kristall- Material	Spez. Leitfähig- keit bei 40°C	Belastung in kg/cm^2 (in 5, 10, 20-er Sprüngen)				Mittelwert der Sprünge bezogen auf die Einkristalle	Mittelwert bezogen auf dieselbe Kristallsorte	Sprungüber- schuss der verfärbten Kristalle als Beitrag der Elektronen	% -Wert der Elek- tronen- beitrags
			5	15	25	45				
40	Reines KBr	1,05	4,22	20,25	17,3	23,9	16,4			
48		1,76	0	1,17	43,2	28,5	18,3	19,3		
49		2,64	3,5	20,4	44,3	24,6	23,2			
44	Additive verfärbtes KBr	4,07	8,55	26,6	59,7	28,6	30,8			
45		5,5	11,3	37,0	39,8	44,3	33,1	31,4	12,1	62%
50		5,3	0	30,7	54,7	35,8	30,3			
53	Reines KCl	1,48	4,55	25,25	31,0	13,4	18,55			
54		1,93	3,0	30,25	31,4	16,75	20,2	19,37		
65	KCl mit U-Zentren	1,66	9,88	38,7	38,7	18,6	26,5			
66		1,93	4,72	36,6	29,4	15,6	21,55	25,12	5,87	30%
67		2,03	10,55	49,3	49,3	—	27,3			
55	Additive verfärbtes KCl	5,44	16,0	69,4	74,3	33,1	48,2			
56		6,26	4,94	21,6	59,6	37,4	36,15	39,17	19,80	100%

Der Druckeffekt wurde im Jahre 1938 wieder in das Programm aufgenommen, diesmal mit verfeinerter Technik. Anstatt eines Fadenelektrometers wurde ein Elektrometerrohr mit angeschlossenem Verstärker benutzt. Da-

Tabelle II

brunghafte Änderung der spezifischen Leitfähigkeit bei atomare Zentren enthaltenden (mit Röntgen bestrahlten) KCl- und KBr-Kristallen in 10^{-15} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ Einheiten

Measuring- Number	Kristall Material	Spezifische Leitfähigkeit	Belastung in kg/cm 2 (in 5, 10, 10, 20-er Sprüngen)				Mittelwert der Sprünge bezogen auf die Ein- kristalle	Mittelwert bezogen auf dieselbe Kristallsorte	Sprungüber- schuss der verfärbten Kristalle als Beitrag der Elektronen	% -Wert des Elek- tronenbei- trages
			5	15	25	45				
			Sprung der spezifischen Leitungs- fähigkeit auf 1 kg cm 2 Belastung bezogen							
86	Reines KCl	2,4	23,5	19,1	48,2	21,7	28,1	32,7	—	—
87		2,8	22,5	46,8	41,7	20,85	39,9			
95		3,8	26,9	39,4	64,4	21,5	33,5			
96		4,58	23,1	44,6	44,6	33,0	36,3			
88	Röntgen- isiertes KCl	3,8	71,8	63,7	59,6	34,2	57,2	55,1	22,4	69%
89		4,58	113,4	70,6	81,1	31,8	74,2			
90		2,86	22,0	58,2	49,2	26,5	38,9			
91		2,28	28,2	85,2	46,1	41,8	50,3			
92	Reines KBr	3,73	19,1	36,8	36,8	34,5	31,8	32,4	—	—
93		4,57	24,1	28,7	48,6	27,2	32,1			
94		3,97	18,7	51,8	33,6	29,6	33,4			
97	Röntgen- isiertes KBr	13,3	5,8	28,0	110,8	79,2	55,9	63,1	30,7	94%
98		13,7	44,1	59,2	84,1	62,6	62,5			
99		14,2	28,2	56,6	82,9	117,2	71,0			

stromsprünge wurden mit einem Oszillographen registriert. Mit dieser Einrichtung wurden KCl-, KBr-Kristalle, mit Röntgenlicht bestrahlte und additiv verfärbte Farbzentren enthaltende KCl- und KBr- und U-Zentren enthaltende KCl-Kristalle untersucht. Im Falle der Farb- und U-Zentren enthaltenden Kristalle waren die Stromsprünge grösser als bei reinen Kristallen. Die Erhöhung der Stromsprünge wurde damals so gedeutet, dass bei der während der Verformung auftretenden Gleitung Elektronen von den Zentren abgespaltet werden, die dann ihrerseits als Leitungsträger bei der Stromerhöhung mitwirken. Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit GYULAI in ungarischer Sprache in den Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Blättern der Ungarischen Akademie der Wissenschaften veröffentlicht [4]. Die Verfasser hielten die Ergebnisse für nicht so wichtig und bereiteten keine fremdsprachige Veröffentlichung vor. Die Weltliteratur wurde trotzdem aufmerksam, und die ausländischen referierenden Zeitschriften berichteten über diese Untersuchungen. W.W.TYLER berichtet in einer kurzen Arbeit zusammen mit den GYULAI-HARTLYSchen Ergebnissen auch über diese Messungen [12], die übrigens die Bibliothek der General Electric Schenectady ins Englische übersetzen liess. Noch in diesem Jahr (1957) wurden Sonderdrucke vom Ausland verlangt, die die Verfasser ins

Deutsche übersetzen liessen. Der vorliegenden Arbeit sind zwei Tabellen der Messungen beigefügt, um wenigstens jetzt und teilweise jenen Mangel zu beseitigen, der durch das Unterlassen einer Veröffentlichung in einer Weltsprache verursacht wurde.

Der Verfasser betrachtet es als wichtig, in diesem Zusammenhang auf einige Ergebnisse von PAUL SELÉNYI hinzuweisen, die nach dem Urteil des Verfassers auch mit dem GYULAI—HARTLY Effekt in Verbindung stehen.

SELÉNYI berichtete im Jahre 1951 anlässlich einer Tagung der Ungarischen Physikalischen Gesellschaft in Pécs (Fünfkirchen) über seine Erfahrung, nach der gebogene Selengleichrichterscheiben während der Biegung eine Erhöhung des Stromes in Durchlassrichtung zeigen.

LITERATUR

1. Z. GYULAI und D. HARTLY, *Zs. f. Phys.*, **51**, 378, 1928.
2. Z. GYULAI und D. HARTLY, *Math. és Phys. Lapok*, **XXXV**, 214, 1928.
3. Z. GYULAI, *Zs. f. Phys.*, **138**, 317, 1957.
4. Z. GYULAI und J. BOROS, *Magy. Tud. Ak. III. oszt. közl.*, **LIX**, 115, 1940.
5. A. JOFFÉ, *Zs. f. Phys.*, **22**, 286, 1924.
6. A. JOFFÉ und E. ZECHNOWITZER, *Zs. f. Phys.*, **22**, 286, 1924.
7. A. JOFFÉ, *Zs. f. Phys.*, **62**, 730, 1930.
8. F. SEIDL, *Zs. f. Phys.*, **75**, 488, 1932.
9. F. SEITZ, *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 25, 1954.
10. A. SMEKAL, *Phys. Zs.*, **26**, 707, 1925; *Zs. f. techn. Phys.*, **8**, 561, 1927.
11. A. W. STEPANOW, *Zs. f. Phys.*, **31**, 560, 1933.
12. W. W. TYLER, *Phys. Rev.*, **86**, 801, 1952.

ЗАМЕЧАНИЯ К ЭФФЕКТУ ДАВЛЕНИЯ ДЫЮЛАИ—ГАРТЛИ

Й. БОРОШ

Резюме

Дается краткий обзор о тех исследованиях, которые взяли начало от результатов Дьюлай—Гартли. Автор сообщает о результатах измерений, произведенных на некоторых окрашенных щелочных галогенидах, далее на кристаллах кальцита и гипса, которые до сих пор или вовсе не публиковались или опубликованы только на венгерском языке. Далее рассматриваются некоторые исследования, связанные с рассмотренными здесь измерениями.

ELEMENTARY METHOD FOR THE CALCULATION OF THE LATTICE ENERGIES OF THE NaCl CRYSTAL. I.

By

F. FÁTHY and F. BUKOVSZKY

INSTITUTE FOR EXPERIMENTAL PHYSICS OF THE UNIVERSITY FOR BUILDING SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by I. Kovács. — Received VIII. 3. 1957)

Developing the Kossel theory and model of crystal growth the authors give an elementary method to compute the lattice energies of hexagonal, heteropolar crystals. The method leads in a simple way to the correct value of the Madelung constant.

Introduction

For the theoretical treatment of crystal growth and dissolution phenomena comparatively simple and illustrative method was suggested by KOSSEL and TRANSKI (1927). The method follows the elementary stages of the process of growth and investigates the values of energy liberated when the individual particles attach themselves to the crystal surface, as well as the values of energy required to remove a particle from the crystal lattice on certain regions of the surface. If the process of growth is so slow that the crystal is approximately in equilibrium with the solution or melt, then the most probable steps are the ones most advantageous from the energetical standpoint, i. e. those which liberate a maximum amount of energy at attachment and consume a minimum amount at dissolution. Under such and other simplifying conditions, if a sufficiently large crystal body is assumed, so that the "edge effects" (KOSSEL's Randwirkung) can be neglected the crystal body is built up in energetically equivalent steps (wiederholbare Schritte). This is called by KOSSEL an "isograd" structure [1].

From KOSSEL's considerations simple rules can be derived for the process of crystal growth, which seem to be confirmed by the observations reported in the literature, especially by those reported by GYULAI [2, 3].

In our crystal growth experiments we have observed some elementary forms (formation of needles and plates from saturated solutions) for the initiation of which one or two-dimensional seeds must be assumed, i. e. where the "edge effects" (in addition to isograd steps, heterograd steps) have also to be taken into account. To interpret these "edge effects" a method of calculation is required by which the energies of attachment can also be determined in the neighbourhood of edges and corners (briefly: in the "edge zone"), a method which is suitable for the investigation of the formation of needles and plates and which

might also be applied to the investigation of the quite elementary processes of seed formation.

The method described below satisfies this requirement and has also the advantage of employing but elementary mathematical means. The method has been developed in connection with its application to the rock salt crystal. The cubic crystal structure makes it plausible to represent the individual ions according to the generally used model as small cubes, the ionic chains as square columns or parallelepipedons etc.

1. Binding energy of the ionic lattice

Following KOSSEL's considerations we make the following simplifying assumptions.

a) The growth of the crystal lattice takes place from ion to ion, i. e. at one time only one ion (Na^+ or Cl^-) may join the lattice.

b) The forming lattice is a perfect one, i. e. there are no inclusions, impurities or dislocations in it, and the attaching ions may occupy regular places only.

c) The ions are point charges and only Coulomb forces act between them.

These idealizing assumptions considerably simplify the mathematical problem and they are justified by the correctness of the results obtained.

The binding energy between two neighbouring ions in the NaCl crystal is

$$u = e^2/d, \quad (1)$$

where d is the lattice constant ($= 2.81 \text{ \AA}$). In a more general case, where the distance between the two ions is r , the binding energy is given by

$$\sum u = \pm \frac{e^2}{r} = \pm \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \cdot e^2 = \pm \frac{1}{\sqrt{a^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \cdot \frac{e^2}{d}, \quad (2)$$

where a, β, γ are positive integers (Fig. 1).

If the ion is attached to an ionic lattice already formed the binding energy is obtained as the sum of the energies belonging to the individual ions of the lattice

$$U = \sum u = \sum_{(a, \beta, \gamma)} (-1)^{a+\beta+\gamma-1} \frac{1}{\sqrt{a^2 + \beta^2 + \gamma^2}} \cdot \frac{e^2}{d}. \quad (3)$$

Here summation is to be carried out over all those (a, β, γ) which are coordinates of the individual ions of the lattice in that coordinate system which has its origin in the attaching ion, and the axes of which are parallel to the crystal axes and the unit of length is the lattice constant.

Evidently, if we travel between two ions in the regular lattice of NaCl parallel to the axes, proceeding step by step from ion to ion, the number of steps between ions of identical charge is always even and that between ions of opposite charge is odd. Further, as the sum $\alpha + \beta + \gamma$ means the number of steps between the two ions, it follows from (3) that we regard the binding energy between ions of opposite charge — when energy is liberated at attachment — as positive and that

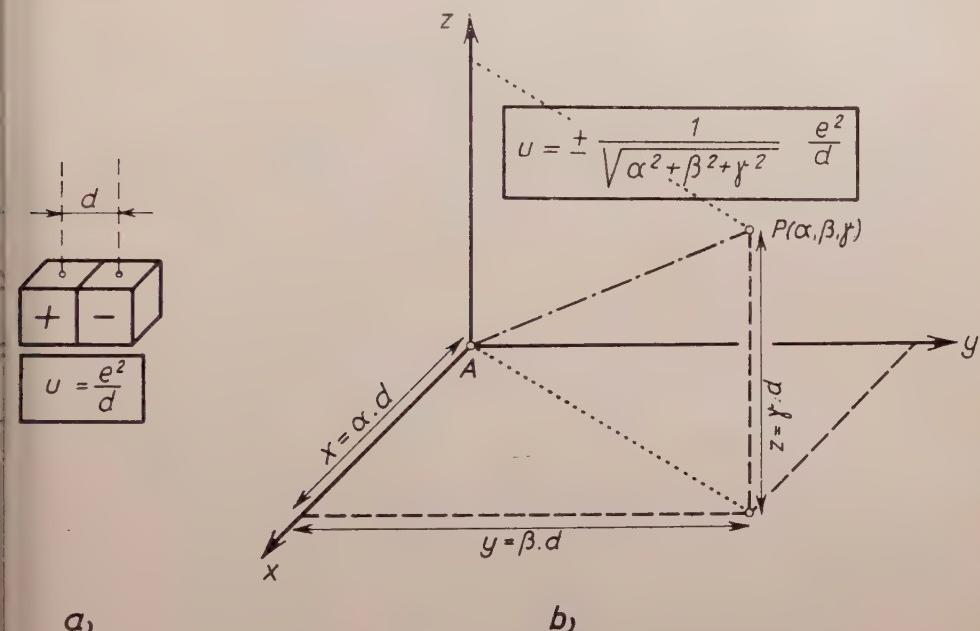


Fig. 1. Binding energy between two ions

between ions of identical charge, when outside energy is needed for the attachment, as negative.

The coefficient of the constant e^2/d be denoted for brevity by

$$\Phi = \sum_{(\alpha)} \sum_{(\beta)} \sum_{(\gamma)} (-1)^{(\alpha+\beta+\gamma-1)} \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}, \quad (4)$$

then the binding energy is

$$U = \Phi \cdot \frac{e^2}{d}. \quad (5)$$

In special cases formula (4) is applied to the calculation of the plane and block binding energies of the ionic chain. If α and β are constants, i. e. the sum is taken in the direction of the z axis only, expression (10) of $\varphi_\infty^{(a)}$ is obtained for

the ionic chain ; by summing these $\varphi_{\infty}^{(a)}$ in the direction of the y axis (a constant) we obtain formula (15) for the lattice plane ; finally, the summation parallel to the x axis over the $\Phi_{\infty}^{(a)}$ values obtained for the lattice planes yields (18) for the binding energy of the cubic lattice. Formula (4) is in addition suitable for the calculation of binding energies of elementary forms (seeds) containing a finite number of ions.

2. Binding energy of the ionic chain

In accordance with MADELUNG's fruitful idea [4], we may regard the ionic chains as the elementary building stones of the crystal body. We distinguish the proportionality factor referring to the chains by denoting it by φ , and use these

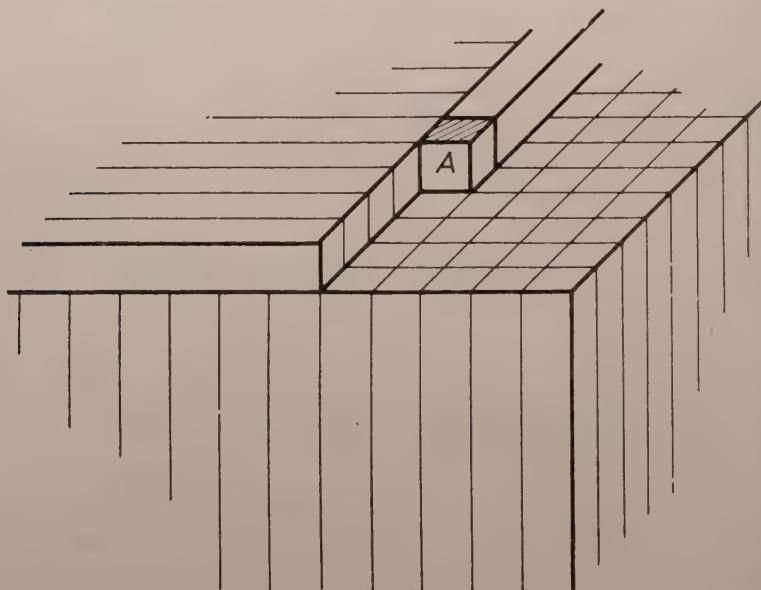


Fig. 2. A NaCl block of arbitrary shape can be divided into ionic chains. The ion denoted by A is the attaching ion, which joins a chain already formed (at the back) a plane (on the left hand side) and a cube (at the bottom), briefly : a half crystal. To this correspond the "wiederholbare Schritte" of KOSSEL

φ values to calculate the Φ values for the more complicated configurations. These configurations can always be resolved into ionic chains starting from one of the planes bounding the attaching ion (Fig. 2). The ionic chains running in the same direction (in the figure downwards) fill the half-space.

For the ions of the chain exhibited in Fig. 3

$$a^2 + \beta^2 = a$$

a constant value, thus if the generally valid formula (4) is to be applied to this chain, $\gamma = n$ is the only variable. The sign of the individual terms is

$$(-1)^{a+\beta+\gamma-1} = (-1)^{a^2+\beta^2+\gamma-1} = (-1)^{n+a-1} \quad (6)$$

and thus the binding energy of the chain of n members is

$$\varphi_n^{(a)} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+a-1} \frac{1}{\sqrt{n^2 + a}}. \quad (7)$$

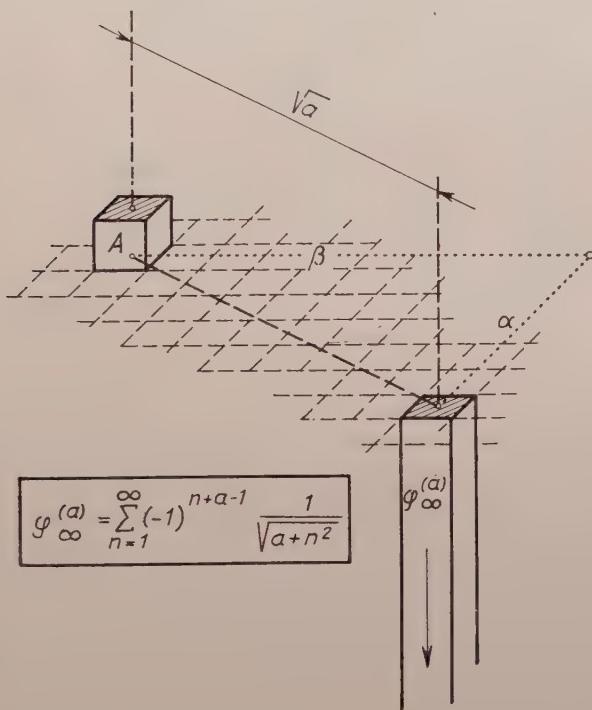


Fig. 3. The ionic chains commence in the plane below the attaching ion and run downwards in the direction of the arrow. The square of the distance between the chain and the attaching ion is: $a = \alpha^2 + \beta^2$

The summation can if necessary be carried out separately over the various directions of space. For a finite block

$$\Phi = \sum_{(a)} \varphi_n^{(a)}. \quad (8)$$

With n small (not larger than 20) the numerical value of $\varphi_n^{(a)}$ can easily be computed from (7), all that is needed is an auxiliary table containing the values $1/\sqrt{x}$.

The values thus computed and arranged in corresponding tables suffice for the investigation of the energetical conditions of seed formation.

Since the absolute values of the terms of the series given in (7) decrease and their signs alternate, i. e. the series is of the Leibniz type, we have

$$\varphi_n^{(a)} \begin{cases} > 0, & \text{if } a \text{ even,} \\ < 0, & \text{if } a \text{ odd.} \end{cases} \quad (9)$$

However, if n is very large, formula (7) is no longer suitable for numerical calculation. In this case it should be replaced by the boundary value of the infinite series

$$\varphi_{\infty}^{(a)} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+a-1} \frac{1}{\sqrt{n^2 + a}}. \quad (10)$$

The absolute value of the error committed is

$$|\varphi_{\infty}^{(a)} - \varphi_n^{(a)}| < \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{n^2 + a}} < 1/2 n.$$

For macroscopical crystals this error can be completely neglected, as e. g. in the case of a chain of 1 mm length the value of n is 10^6 , thus the error is of the order 10^{-7} , which exceeds the error limit of our calculations. The limiting value in (10) can be calculated for various values with the aid of two auxiliary theorems.

I. Starting from the first 20 partial sums of a convergent infinite series of Leibniz type we form the arithmetical means from every two subsequent terms, the series of these arithmetical means is also a convergent infinite series of Leibniz type and tends to the same limit as the series of partial sums of the original series, but approximates this limit much more rapidly.

As an example we refer to the calculation of the value $\varphi_{\infty}^{(0)}$, which corresponds to the case when the attaching ion joins the end of an infinitely long ionic chain in the direction of the chain (Fig. 4).

For this we obtain from (7)

$$\varphi_{\infty}^{(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n}, \quad (7a)$$

so as to obtain an accuracy to six decimal places we ought to sum over a million terms.

According to our auxiliary theorem we start from the first 20 partial sums (out of which the figure shows only seven) and from the arithmetical means from the first-second, second-third, etc. terms. These show that the limit remains the same, and the convergence improves (Fig. 5).

Repeating the procedure at the fourteenth step all the seven decimals agree. We obtain

$$0,6931472, \quad (11)$$

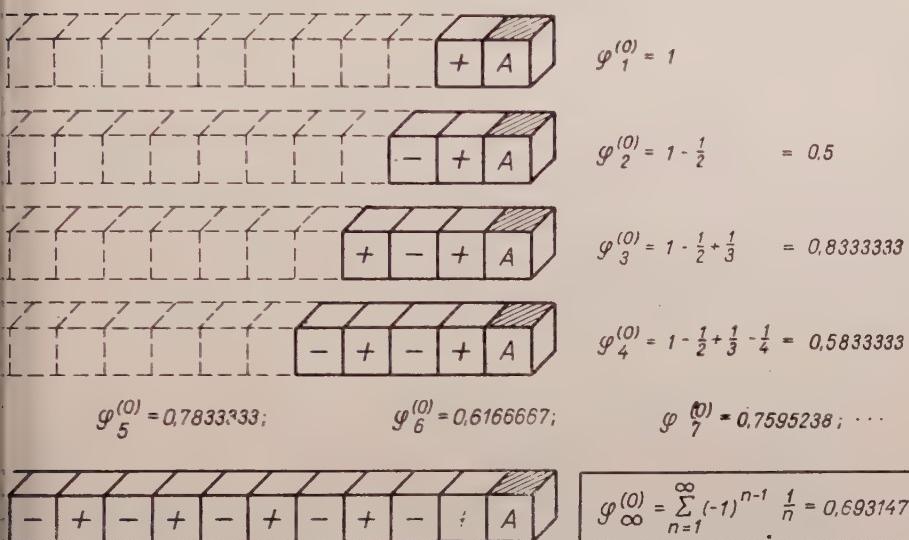


fig. 4. The attaching ion joins the end of the infinitely long ionic chain with an energy $\varphi_n^{(0)}$; $\varphi_1^{(0)}, \varphi_2^{(0)}, \dots, \varphi_n^{(0)}$ are the corresponding partial sums

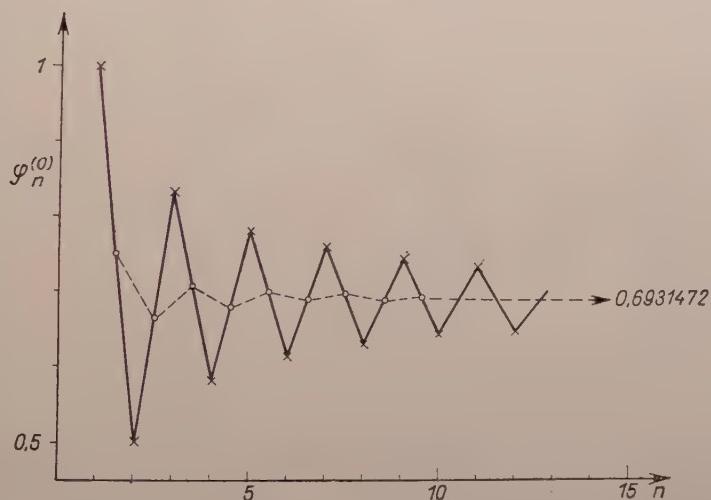


fig. 5. Approximation of the limit $\varphi_\infty^{(0)}$ by the partial sums and the arithmetical means thereof

which can easily be checked, as the limit of the infinite series is known

$$\ln 2 = 0.69314718\dots$$

We have calculated the values of $\varphi_\infty^{(a)}$ for $a < 50$ in a similar manner.

II. For larger a values we may replace (10) by the straightforward asymptotic formula

$$\varphi_{\infty}^{(a)} \sim (-1)^a \frac{1}{2\sqrt{a}}. \quad (1)$$

Within the error limit of our calculation the limit of the series which is to be summed agrees with this asymptotic limit. The proof of our theorem given by G. FREUD is outlined in the Appendix.

Table I

a	$\varphi_{\infty}^{(a)}$	a	$\varphi_{\infty}^{(a)}$	a	$\varphi_{\infty}^{(a)}$	a	$\varphi_{\infty}^{(a)}$
0	+0.6931472	104	+0.0490290	233	-0.0327560	369	-0.0260289
1	-0.4409176	106	+0.0485643	234	+0.0326860	370	+0.0259937
2	+0.3399177	109	-0.0478913	241	-0.0322078	373	-0.0258890
4	+0.2481668	113	-0.0470360	242	+0.0321412	377	-0.0257513
5	-0.2227796	116	+0.0464238	244	+0.0320092	386	+0.0254493
8	+0.1766618	117	-0.0462250	245	-0.0319438	388	+0.0253836
9	-0.1666015	121	-0.0454545	250	+0.0316228	389	-0.0253510
10	+0.1580759	122	+0.0452679	256	+0.0312500	392	+0.0252538
13	-0.1386660	125	-0.0447214	257	-0.0311891	394	+0.0251896
16	+0.1249975	128	+0.0441942	260	+0.0310087	397	-0.0250943
17	-0.1212662	130	+0.0438529	261	-0.0309492	400	+0.0250000
18	+0.1178499	136	+0.0428746	265	-0.0307147	401	-0.0249688
20	+0.1118030	137	-0.0427179	269	-0.0304855	404	+0.0248759
25	-0.1000000	144	+0.0416666	272	+0.0303169	405	-0.0248452
26	+0.0980581	145	-0.0415227	274	+0.0302061	409	-0.0247234
29	-0.0928477	146	+0.0413803	277	-0.0300421	410	+0.0246932
32	+0.0883883	148	+0.0410997	281	-0.0298275	416	+0.0245145
34	+0.0857493	149	-0.0409616	288	+0.0294628	421	-0.0243685
36	+0.0833333	153	-0.0404226	289	-0.0294117	424	+0.0242821
37	-0.0821995	157	-0.0399043	290	+0.0293610	425	-0.0242535
40	+0.0790569	160	+0.0395284	292	+0.0292603	433	-0.0240284
41	-0.0780869	162	+0.0392837	293	-0.0292103	436	+0.0239456
45	-0.0745356	164	+0.0390434	296	+0.0290619	441	-0.0238095
49	-0.0714286	169	-0.0384615	298	+0.0289642	442	+0.0237825
50	+0.0707107	170	+0.0383482	305	-0.0286299	445	-0.0237022
52	+0.0693375	173	-0.0380143	306	+0.0285831	449	-0.0235964
53	-0.0686803	178	+0.0374766	313	-0.0282616	450	+0.0235702
58	+0.0656532	180	+0.0372678	314	+0.0282166	452	+0.0235180
61	-0.0640184	181	-0.0371647	317	-0.0280828	457	-0.0233890
64	+0.0625000	185	-0.0367607	320	+0.0279508	458	+0.0233634
65	-0.0620174	193	-0.0359908	324	+0.0277778	461	-0.0232873
68	+0.0606339	194	+0.0358979	325	-0.0277350	464	+0.0232119
72	+0.0589256	196	+0.0357143	328	+0.0276079	466	+0.0231620
73	-0.0585206	197	-0.0356235	333	-0.0273998	468	+0.0231125
74	+0.0581238	200	+0.0353553	337	-0.0272367	477	-0.0228934
80	+0.0559017	202	+0.0351799	338	+0.0271964	481	-0.0227980
81	-0.0555556	205	-0.0349215	340	+0.0271163	482	+0.0227744
82	+0.0552158	208	+0.0346687	346	+0.0268801	484	+0.0227272
85	-0.0542326	212	+0.0343401	349	-0.0267644	485	-0.0227038
89	-0.0529999	218	+0.0338642	353	-0.0266123	488	+0.0226339
90	+0.0527046	221	-0.0336336	356	+0.0264999	490	+0.0225877
97	-0.0507673	225	-0.0333333	360	+0.0263523	493	-0.0225188
98	+0.0505076	226	+0.0332595	361	+0.0263158	500	+0.0223607
100	+0.0500000	229	-0.0330409	362	+0.0262794		
101	-0.0497519	232	+0.0328266	365	-0.0261712		

The finding of this asymptotic limit resulted the further simplification the numerical calculations and this is indeed the reason why our method has come very practicable.

Table I lists the $\varphi_{\infty}^{(a)}$ values computed up to $a = 500$, necessary for the calculation of the Φ values of more composite configurations.

As an application let us consider a concrete example. Assume that there has been formed an ionic chain infinitely long in both directions, which is joined from both above and behind by an ionic chain infinitely long in the one direction (Fig. 6). Between the nearer ends of these latter ionic chains there is a gap of width of one lattice constant. The question arises how great the energy of attachment of an ion to e.g. the upper end of the chain has to be to fill the gap.

$$\Phi = \varphi_1^{(0)} + \varphi_{\infty}^{(0)} + 2\varphi_{\infty}^{(1)} + \varphi_{\infty}^{(2)}$$

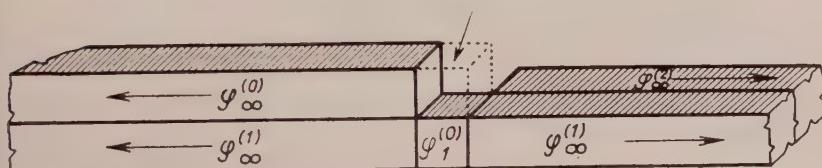


Fig. 6. Binding energy of an ion attaching itself to an elementary crystal

As has been shown above this energy is

$$\Phi = \varphi_1^{(0)} + \varphi_{\infty}^{(0)} + 2\varphi_{\infty}^{(1)} + \varphi_{\infty}^{(2)}$$

and its numerical value obtained from the data given above is

$$\Phi = 1,1512297.$$

3. Binding energy of plane and cubic lattices

With the aid of Table I the calculation of the binding energy of the ion attaching itself to the side of the half-plane lattice of infinite dimensions involves no difficulty (Fig. 7). The energy value expressed in e^2/d units (denoting the coordinate parallel to the y axis by n) is

$$\Phi_{\infty}^0 = \varphi_{\infty}^{(0)} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(n^2)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(n^2)}. \quad (13)$$

This is a direct consequence of (8) considering that in our case $a = 0$, $a = \beta^2$ and that infinite chains are summed over. The limit of this infinite series can be

obtained by the method of forming arithmetical means applied above. The necessary

$$\varphi_{\infty}^{(1)}, \varphi_{\infty}^{(4)}, \dots, \varphi_{\infty}^{(400)}$$

values are listed in the Table. The calculation yields

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(n^2)} = 0,2892618$$

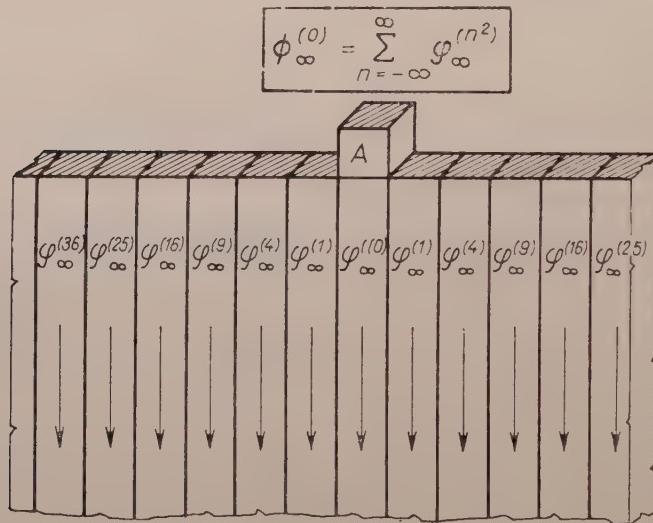


Fig. 7. The ion attaches itself to a half-plane lattice of infinite dimensions

with which

$$\Phi_{\infty}^{(0)} = 0,114624 . \quad (14)$$

Now moving the attaching ion from its former position gradually away in the direction of the normal of the plane lattice the binding energies resulting in the new positions can also be given. In the present case ($\beta = n$)

$$a = \sqrt{b}; \quad a = b + n^2$$

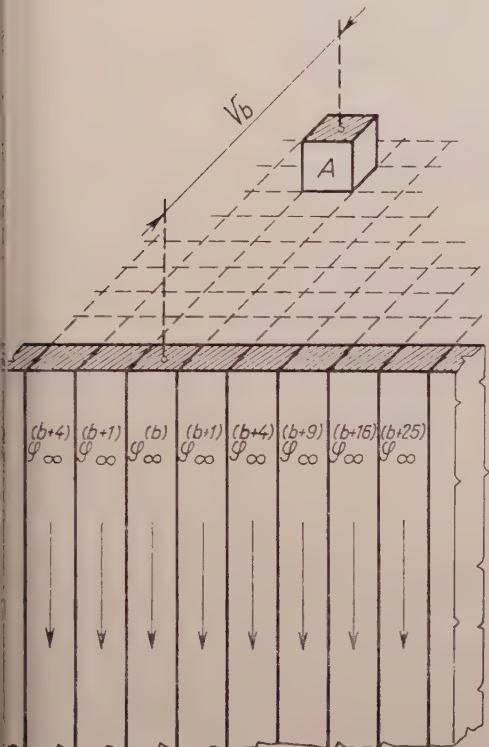
and thus

$$\Phi_{\infty}^{(b)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(b+n^2)} . \quad (15)$$

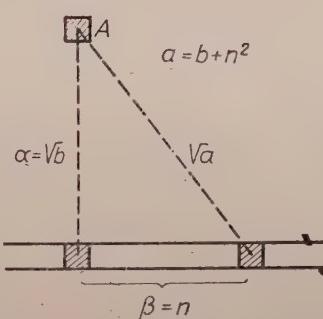
Here b is the square of the distance between the lattice plane and the joining ion

The accuracy of the asymptotic formula

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(b+n^2)} = (-1)^{b+1} \frac{1}{4\sqrt{b}} \quad (16)$$



$$\Phi_{\infty}^{(b)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(b+n^2)}$$



8. The distance between the attaching ion and the plane lattice considered is \sqrt{b} in the direction of the normal of the plane. The position of the plane is characterized by the constant b , cf. Fig. 3

and here can be proved. This proof is contained in the Appendix. With regard to

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\infty}^{(b)} &= \varphi_{\infty}^{(b)} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(b+n^2)} \sim \\ &\sim (-1)^b \frac{1}{2\sqrt{b}} + 2(-1)^{b+1} \frac{1}{4\sqrt{b}} \sim 0 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$\Phi_{\infty}^{(b)}$ series converges very rapidly towards zero with increasing b the values given in the Appendix show. The infinite half-plane lattices (lattice planes) at a distance of 5 or more ions from the attaching ion no longer

influence the binding energy of the ion. Their binding energy relative to the does not amount to even a one millionth part of the binding energy between the neighbouring ions. This result agrees with KOSSEL's on the infinite ionic chain. KOSSEL stated that infinite ionic chains at a distance of a few ions are no longer relevant to the calculation of the binding energy of the ion. The values of $\Phi_{\infty}^{(b)}$ given in Table II. The sign of the figures in the last three rows refer to some further figures omitted on account of their uncertainty.

Table II

b	$\Phi_{\infty}^{(b)}$
0	+0,114624
1	-0,025690
4	+0,001442
9	-0,000060
16	
25	-0,000000
36	+0,000000
49	-0,000000

On the basis of our results we may now calculate the binding energy of the infinite half-cubic lattice corresponding to Fig. 3. Denote this by Φ' . Obviously substituting as applies here $b = n^2$

$$\Phi' = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Phi_{\infty}^{(n^2)}. \quad (1)$$

With regard to the fact that the values of $\Phi_{\infty}^{(b)}$ extremely rapidly tend to zero with increasing b , the calculation of the limit reduces to the addition of a few terms. From Table II we have

$$\Phi' = 0,066012. \quad (1)$$

As another application of our method and the results so far obtained we determine the binding energy of an ion inside an infinite block, i. e. the value of the so-called Madelung constant

$$\Phi_0 = 2 [\varphi_{\infty}^{(0)} + \Phi_{\infty}^{(0)} + \Phi'] = 1,747566, \quad (1)$$

which is in good agreement with the values obtained by other authors, providing thus a further proof for the correctness and applicability of our method in addition to the determination of $\varphi_{\infty}^{(0)}$ in § 2. (Cf. Table III).

4. Comparisons

The first theoretical contributions to the calculation of crystal lattice energies due to EWALD, BORN [5] and MADELUNG [4]. We quote from MADELUNG's paper published in 1918, which is regarded to-day as classical:

"The calculation of the electric field inside of atomic lattices consisting of point charges involves great difficulties if we try to carry it out by direct summation. Owing to the fact that, as can immediately be seen on a concrete example, an immensely large number of points should be taken into account in order to attain somewhat satisfactory accuracy. On the other hand this calculation is insignificant . . ."*

In their recent comprehensive monograph BORN and HUANG write [5]: "The electrostatic energy of a lattice of point charges cannot in general be calculated in an elementary way; the difficulty is due to the slow decrease of the Coulomb interaction with distance (long range force) which make a direct summation procedure impossible".

The same difficulty is referred to by EMERSLEBEN, who deals in several papers with the calculation of lattice constants, especially the Madelung constant. To this end he starts in one of his papers [6] from the formula

$$A = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{r_3(n)}{\sqrt{n}},$$

where $r_3(n)$ denotes in how many ways the natural number n can be resolved into the sum of three square numbers, i. e. it denotes the number of lattice points in the sphere of radius \sqrt{n} . Actually, he sums over the Coulomb potentials of point charges on concentric spherical surfaces. He states that this series is not suitable for numerical calculation.

A simplification suitable for the calculation of the Madelung constant is obtained in an interesting paper by EVJEN [7], by carrying out the summation over cubic cells instead of single ions. Proceeding in steps from cube shell to cube shell he obtains very rapid convergence. For an accuracy to three decimal places it suffices to perform the calculation for a cube of the dimensions of four lattice constants.

Of the other authors treating the potential of point lattices and the calculation of the Madelung constant [8, 9] special reference must be made to AKAMOTO for his results of high accuracy. The value of the Madelung constant is now universally accepted, e. g.:

1,7476

* Our translation.

for the NaCl crystal, is due to the above contributions all of them apply higher mathematical procedures.

The method described here requires the knowledge of elementary mathematics only, applies direct summation and avoids the difficulties mentioned above. Our auxiliary theorem reduces the amount of calculation and improves the convergence so that the "ungeheuer grosse Anzahl" the immensely large number of points referred to by MADELUNG no longer involves unavoidable difficulties. The asymptotic formula (12) gives us the key to the elementary solution of the problem.

KOSSEL has determined the binding energies for the "edge zone" for the cases where the energy can be expressed as the combination of the energy values $\varphi_{\infty}^{(0)}$, $\Phi_{\infty}^{(0)}$ and Φ' (denoted by KOSSEL as Φ' , Φ'' , Φ'''), and of the fractions thereof. Our method allows the direct calculation of the energy for an arbitrary region of the crystal body and not only for crystal bodies of infinite dimensions but also for elementary ones. The real significance of the method is due to this, because it promises to be suitable for the investigation of some problems of seed formation.

Table III

Binding	Notation	I	II	III
At the end of the chain	$\varphi_{\infty}^{(0)}$	(11)	+ 0,6931472	+ 0,69315
At the edge of the plane	$\Phi_{\infty}^{(0)}$	(14)	+ 0,114624	+ 0,1144
At the side of the block	Φ'	(19)	+ 0,066012	+ 0,0662
Inside the block	Φ_0	(20)	+ 1,747566	+ 1,7476

In Table III the results of the present investigation are compared with those of other authors. The three respective columns include the results obtained here by KOSSEL and by the checking calculations of SAKAMOTO [10]. In the first row of SAKAMOTO's column the result is twice ours.

Owing to our method of calculation the first and second rows of column I are accurate to six decimal places and the third and further rows are accurate to five. Our results show the expected agreement with SAKAMOTO's highly accurate values and are better than the values generally used in the literature.

Summary

The results of the paper can briefly be summarized as follows.

1. Applying KOSSEL's assumptions of crystal growth a simple elementary method for the calculation of the binding energies of heteropolar cubic crystals

lattices is given. The calculation can be carried out on suitably chosen ionic series by the method of arithmetical means by direct summation. The numerical work is essentially reduced by the asymptotic formula (12). The results are listed in Tables I and II. The method can be applied to crystal bodies of arbitrary shape and dimensions (not only to bodies of infinite dimensions).

2. The correctness of the method is confirmed by the fact that it yields the value of the Madelung constant in good agreement with the values reported in the literature.

3. The method has been developed in connection with its application to the NaCl crystal. It remains to investigate to what extent the method can be applied to the calculation of the energies of crystal lattices of different structure.

4. In addition to simplicity a further advantage of the method is that it is suitable for calculating the conditions of seed formation, which will be shown in a subsequent paper.

Acknowledgements

We take this opportunity to thank Prof. Z. GYULAI, Academician, for support and constant interest in this work;

the Mathematical Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Department for Differential Equations, and specially Mr. G. FREUD, leader of the Department, for proving formula (12);

Prof. YOSIO SAKAMOTO (Hiroshima) for checking our results against their highly accurate calculations.

We are also indebted to our colleagues Mr. G. DOMOKOS, Miss K. RÉVAI and Miss P. SZABÓ for help in the numerical work.

APPENDIX

A

Prove the asymptotic formula (12). Find the sum of the infinite series

$$S = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{1}{\sqrt{k^2 + a}} .$$

To this end consider the complex integral

$$I = \frac{1}{2\pi i} \cdot \oint \frac{dz}{\sin \pi z \cdot \sqrt{z^2 + a}} .$$

the manner suggested in Fig. 9 (n denotes an arbitrary natural number).

The integrand has first order poles at the places

$$z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm n,$$

elsewhere it is regular. The residue of our function at the pole $z = k$ is

$$\frac{(-1)^k}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{k^2 + a}}.$$

Thus the integral can be evaluated according to the residuum theorem

$$I = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{a}} - 2 \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \cdot \frac{1}{\sqrt{k^2 + a}} \right\}$$

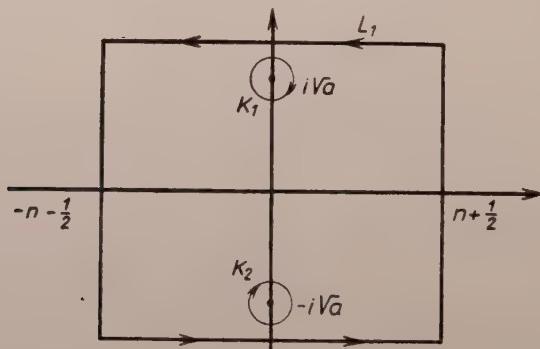


Fig. 9

and the sum

$$S = \frac{1}{2\sqrt{a}} - \frac{1}{4i} \oint \frac{dz}{\sin \pi z \cdot \sqrt{z^2 + a}}.$$

The circles of the path of integration around the points $z = \pm i\sqrt{a}$ may be contracted to a point because the integral along these circles tends to zero if $r \rightarrow 0$.

Now remove the sections parallel to the real axis of the path integration upwards and downwards to infinity; meanwhile the integral along these sections tends to zero.

From this follows that the path of integration can be replaced by the following (Fig. 10).

Let us carry out the boundary transition $n \rightarrow \infty$, then the integral along the two outer vertical straight lines also tends to zero.

Remembering this we obtain

$$\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{1}{\sqrt{k^2 + a}} = \frac{1}{2\sqrt{a}} - \int_{\sqrt{a}}^{\infty} \frac{dy}{sh \pi y \sqrt{y^2 - a}}.$$

Here we have taken into account that in avoiding the point $\pm i\sqrt{a}$ we came to the other branch of the function $\sqrt{z^2 + a}$. The value of the integral on the right

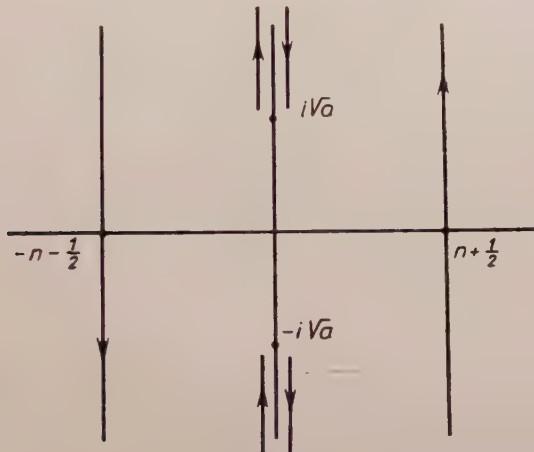


Fig. 10

hand side can be estimated:

$$\int_{\sqrt{a}}^{\infty} \frac{dy}{sh \pi y \sqrt{y^2 - a}} < \frac{e^{\pi \sqrt{a}}}{sh \pi \sqrt{a}} \left[\sqrt{3} \cdot e^{-\pi \sqrt{a}} + \frac{1}{\pi \sqrt{3a}} \cdot e^{-2\pi \sqrt{a}} \right].$$

This estimation of the approximation yields an order of magnitude 10^{-9} for $a = 49$. The numerical approximation is shown in Fig. 11.

B

Prove the correctness of the asymptotic relation (16). It is to be proved

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{\infty}^{(b+n^2)} \sim (-1)^{b-1} \frac{1}{4\sqrt{b}}$$

if the value of b is sufficiently large. Considering that for sufficiently large b values our formula (12) yields

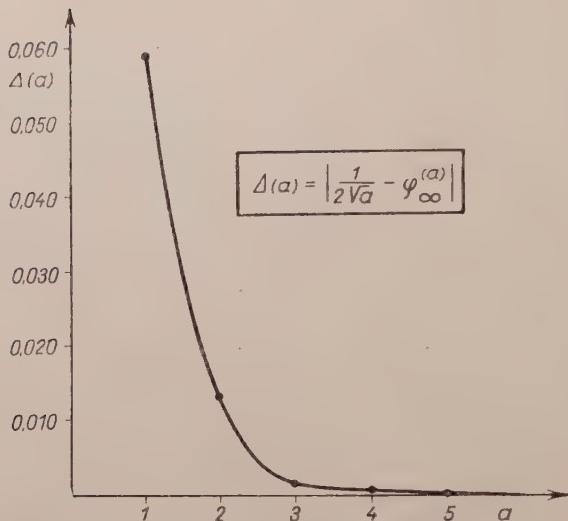


Fig. 11. Approach of the function $\varphi_\infty^{(\alpha)}$ to the asymptotic limit $\frac{1}{2\sqrt{\alpha}}$. The function rapidly decreases : $\Delta(20) = 4,10^{-7}$

$$\begin{aligned}\varphi_\infty^{(b+n^2)} &\sim (-1)^{b+n^2} \frac{1}{2\sqrt{b+n^2}} = (-1)^{n^2-n+1} \cdot (-1)^{n+b-1} \frac{1}{2\sqrt{b+n^2}} = \\ &= -\frac{1}{2} (-1)^{n+b-1} \cdot \frac{1}{\sqrt{b+n^2}}.\end{aligned}$$

Thus we may write

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{\infty} \varphi_\infty^{(b+n^2)} &\sim -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+b-1} \cdot \frac{1}{\sqrt{b+n^2}} \sim \\ &\sim -\frac{1}{2} (-1)^b \frac{1}{2\sqrt{b}} = (-1)^{b-1} \frac{1}{4\sqrt{b}}.\end{aligned}$$

Our proof has been reduced to the relation in A, the degree of approximation is the same.

REFERENCES

1. W. KOSSEL : Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, Leipziger Vorträge, Hirzel, Leipzig, 1928 ; W. KOSSEL, Kristallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge (Zur Struktur und Materie der Festkörper), Springer, Berlin, 1952 ; W. KOSSEL, Journ. de physique et le radium, **17**, 95, 1956.
2. H. E. BUCKLEY, Crystal Growth, John Wiley & Sons, New-York, 1951.
3. Z. GYULAI, Acta Phys. Hung., **5**, 425, 1956.
4. E. MADELUNG, Phys. Zs., **19**, 524, 1918.
5. M. BORN and K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 1954. EWALD's method is treated in § 30.

6. O. EMERSLEBEN, Math. Nachrichten, **4**, Heft 1—6, 1951.
7. H. M. EVJEN, Phys. Rev., **39**, 675, 1932.
8. I. KANAMORI, T. MORIYA, K. MOTIZUKI and T. NAGAMIYA, Journ. of the Phys. Soc. of Japan, **10**, 93, 1955.
9. Y. SAKAMOTO, Journ. Sci. Hiroshima Univ., A, **16**, 569, 1953.
0. Private communication from Y. SAKAMOTO.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СПОСОБ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА
NaCl

Ф. ФАТИ и Ф. БУКОВСКИ

Резюме

В статье дается элементарный математический способ вычисления энергии гетерополярной кубической решетки с развитием теории и модели роста решетки кристалла сосселя. Этот метод кратко и правильно дает значение константы Маделунга.

WIEDERHOLBARE SCHRITTE UND PERIODIZITÄT BEIM KRISTALLWACHSTUM

Von

F. BUKOVSZKY

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR DIE BAUINDUSTRIE,
BUDAPEST

(Vorgelegt von I. Kovács. — Eingegangen 4. VIII. 1957)

In der KOSSELSchen Kristallwachstumstheorie wird der Kristallkörper in elementaren Schritten aufgebaut. Diese Schritte, bei welchen die sich anlagernden Ionen dieselben energetischen Verhältnisse vorfinden, werden »wiederholbare Schritte« (equivalent step) genannt. Verfasser erallgemeinert diesen Begriff und zeigt, dass die eingeführten wiederholbaren Schritte höherer Art die in Kristallwachstum sich zeigenden Perioden begrenzen.

1. Der wiederholbare Schritt bei Kossel

W. KOSSEL hat eine einzigartige Theorie über den schrittweisen Aufbau eines Kristalles entwickelt, die die Einzelschritte des Wachstums als Wiederholung ein und desselben Grundvorganges auffasst [1]. Nach dieser Auffassung baut sich das Kristallgebäude aus lauter gleichwertigen Schritten auf, bei welchen jedes anzulagernde Teilchen genau dieselben Verhältnisse vorfindet. Dies ist beim Anwachsen an den »halben Kristall« verwirklicht (Abb. 1). KOSSEL bezeichnet dieses Anfügen eines neuen Gitterbausteines als »wiederholbaren Schritt«.

Um einfache Verhältnisse zu schaffen, charakterisiert KOSSEL die einzelnen Anlagerungsmöglichkeiten durch die Angabe der nächsten Nachbarschaft. Im Falle des einfachen Würfelgitters haben wir drei verschiedene Arten von Nachbarn (Abb. 2). Mitten im Kristallbau hat ein jedes Teilchen insgesamt 26 Nachbarn, und zwar 6, 12 bzw. 8 von den drei Arten. Diese Nachbarschaft kann in symbolischer Schreibweise durch das Zeichen

6/12/8

angegeben werden.

Beim wiederholbaren Schritt lagert sich das neue Teilchen an eine Halbkette (Abb. 1, oben), ein Halbebene (links) und an einen Halbblock (unten) an. Die Nachbarschaft wird jetzt durch das Symbol

3/6/4

angegeben (Abb. 3). Das Teilchen wird an 13 Nachbarn angelegt, an die Hälfte derer, die es inmitten des fertigen Kristallgitters umgeben: es kommt an den »halben Kristall«.

Die Angabe der Nachbarschaft dient nur einer ersten Orientierung. Ein genaue Übersicht erhalten wir durch die Ermittlung der Anlagerungsenergie

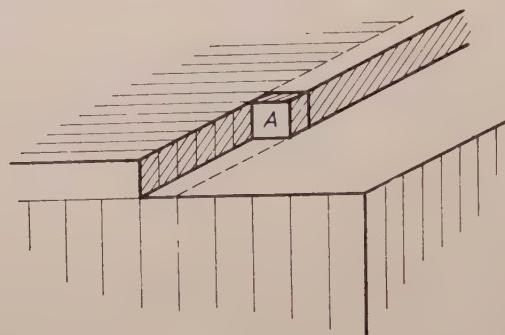


Abb. 1. Die Anlagerung eines neuen Ions (*A*) an einen »halben« Kristall. Das ist der wiederholbare Schritt KOSSEL's

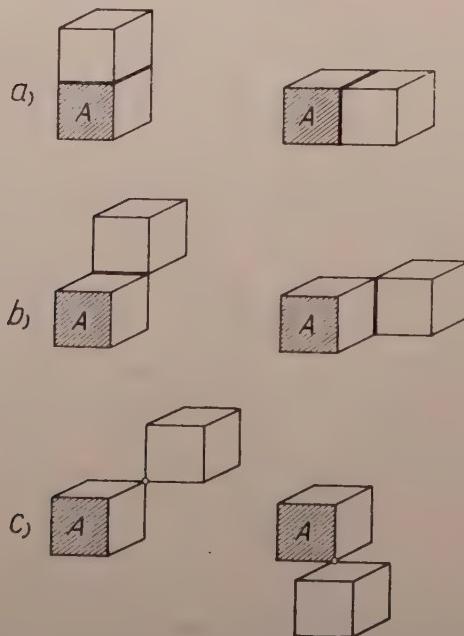


Abb. 2. Flächen-, Kanten- und Eckennachbarn eines Bausteines im Kristall

d.h. der Energie, die beim Einbau des Teilchens frei wird. Für den einfachen Fall des Steinsalzes wurde bereits in einer früheren Arbeit [2] eine elementare Methode angegeben.

Die Anlagerungsenergie des neuen Teilchens (Na⁺ oder Cl⁻ Ions) lässt sich drei Anteile aufspalten, nämlich in die Anteile :

$$\Phi' = 0,6931472 ,$$

$$\Phi'' = 0,1146237 ,$$

$$\Phi''' = 0,0660121 ,$$

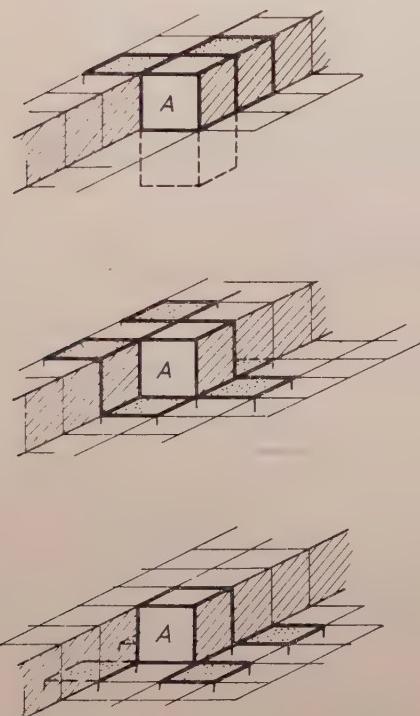


Abb. 3. Die Nachbarschaft bei dem Kosselschen wiederholbaren Schritt : 3/6/4

den Anlagerungen an die Halbkette, Halbebene und an den Halbblock ent-
rechen. Es wurde dabei zur Energieeinheit die Energie einer Ionenpaarbildung

$$E = e^2/d$$

wählt (e : Ladung des Elektrons, d : Ionenabstand). Beim Steinsalz, worauf sich
unsere Betrachtungen beziehen, ist der Betrag dieser Energie

$$e^2/d = 5,1 \text{ Elektronvolt.}$$

Bindungsenergien werden in dieser Einheit ausgedrückt. Die totale Energie
eines wiederholbaren Schrittes ist demnach

$$\Phi_0 = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0,8737830 .$$

Dieser wiederholbare Schritt ist charakteristisch für die Kosselsche Kastellwachstumstheorie. Erwähnenswert ist, dass nach fast einem Vierteljahrhundert KOSSEL ein geometrisches Modell [3] konstruierte um den Begriff näher zu bringen und das Verständnis dafür zu erleichtern.

In dieser Arbeit betrachtet KOSSEL ein ganz einfaches Schema. Er stellt sich die Aufgabe, ein möglichst einfaches geordnetes Gebilde von gleichen Bausteinen auf möglichst planmässigem Wege herzustellen. Das ist ein ebenes Dreiecksgitter mit der üblichen Sechserumgebung des einzelnen Bausteines. Er legt (Abb. 4, * unten) ein Steinchen hin, ein zweites daneben, ein drittes so, dass es

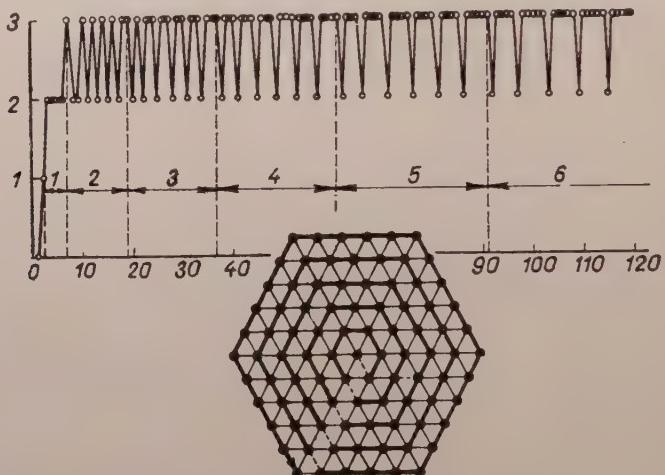


Abb. 4. Unten : Aufbau einer Ebene dichtester Packung gleicher Bausteine. Oben : Zahl der Nachbarn, die ein Baustein vorfindet als Funktion seiner Laufnummer in regelmässigem Aufbau

beide berührt. Die erste flächenhafte Form, ein gleichseitiges Dreieck ist damit gebildet. Mit dem siebenten Schritt wird ein erster Ring um das erste Steinchen vollendet ; dann geht er einen Schritt nach aussen und umgeht wieder den ersten Baustein nun mit einem zweiten Ring und so fort. So entwickelt sich in einfachsten Schritten das Gebilde, das als Gitter gelten kann.

Dann fragt er : Wieviel Nachbarn findet jeder Baustein dabei vor ? — und gibt die Antwort in einer graphischen Darstellung (Abb. 4, oben) an. Der zweite Baustein hat einen Nachbarn, der dritte hat zwei, , der letzte des ersten Ringes hat aber schon drei. Der Beginn einer neuen Kante führt wieder herum zu zwei, dann aber — je länger diese Kanten werden — kommt es desto klar zum Vorschein, dass bei dem regelmässigen Fortbau jeder Baustein *drei* Nachbarn hat. Der *wiederholbare Schritt* ist erreicht. Dazwischen aber liegen die charakteristischen tiefen Stufen, mit denen jeweils eine Reihe beginnt. Die Erweiterung

* Abb. 4 ist der unter [3] zitierten Arbeit von KOSSEL entnommen.

ung dieser Überlegungen ins Räumliche gibt uns das Schema für ein kubischesitter (Abb. 1).

In den folgenden Zeilen machen wir den Versuch, den Begriff des wiederholbaren Schrittes aus dem Verlauf des Kristallwachstums selbst zu ergründen und zu verallgemeinern, damit seine Rolle in der Regelung des Kristallwachstums zum Vorschein komme.

2. Ausbildung einer Ionenkette

Wir betrachten zunächst die Ausbildung einer einzelnen Ionenkette. Die Anlagerung eines Ions an den nächsten Nachbarn, d. h. eine Paarbildung, ergibt nach der getroffenen Vereinbarung den Energiewert 1. Nähert sich nun ein drittes Ion an dieses Ionenpaar, so wird er von dem näheren Glied des Paares angezogen, von dem fernerer aber abgestossen. Die Anlagerungsenergie ist zahlenmäßig

$$1 - 1/2 = 0,5.$$

Ein vierter Ion lagert sich nun mit der Energie

$$1 - 1/2 + 1/3 = 0,8333333$$

u. s. w. So ergeben sich als Anlagerungsenergien an eine aus einem einzelnen Ion, aus zwei, drei, ... Ionen bestehende Kette die zunächst stark schwankenden Werte der Tabelle I. Diese Energiewerte bilden eine unendliche oszillierende Zahlenfolge mit dem Endwert*

$$\Phi' = 0,6931472.$$

Dieser Wert gibt die normale Anlagerungsenergie an das Ende einer praktisch endlich langen Halbkette an. Bei unserer siebenstelligen Genauigkeit wird dieser Normalzustand bei einer Kettenlänge von etwa 1 mm erreicht.

Nachdem dieser Normalzustand erreicht wurde, findet jedes weitere sich anlagernde Ion dieselben Verhältnisse vor. Die Anlagerungsenergie ist unab-

* Beweis.

$$\begin{aligned} & -1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots + 1/(2n-1) - 1/2n = (1 + 1/2 + 1/3 + \dots + 1/2n) - \\ & - 2 \cdot (1/2 + 1/4 + \dots + 1/2n) = (1 + 1/2 + 1/3 \dots + 1/2n) - (1 + 1/2 + \dots + 1/n) = \\ & = 1/(n+1) + 1/(n+2) + \dots + 1/2n \end{aligned}$$

Diese Summe ist aber eine sogenannte »untere Summe« für die Funktion $y = 1/x$, wenn die Strecke $(1, 2)$ der Abszissenachse in n gleiche Teile aufgeteilt wird. Für den Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ erhalten wir also

$$\lim (1 - 1/2 + 1/3 - + \dots + 1/(2n-1) - 1/2n) = \int_1^2 dx/x = \ln 2$$

Tabelle I

Anzahl der die Kette bildenden Ionen	Anlagerungsenergie des nächsten Ions
1	1,0000000
2	0,5000000
3	,8333333
4	,5833333
5	,7833333
6	,6166667
7	,7595238
8	,6345238
9	,7456349
10	,6456349
...	...

hängig von der Anzahl der die Kette bildenden Teilchen und ist nach dem Einbau des neuen Teilchens dieselbe wie vor dem Einbau. Die aufeinanderfolgenden Schritte sind gleichwertig (equivalent steps [4]), sie können beliebig oft wiederholt werden. Der *wiederholbare Schritt 1. Art* (kurz : S_1 -Schritt) ist erreicht.

Das charakteristische dabei ist zuerst die gleichbleibende Anlagerungsenergie. Einen weiteren charakteristischen Zug können wir darin erblicken, dass diese wiederholbaren Schritte einander unmittelbar folgen. Lassen wir die letztere — bei KOSSEL noch nicht ausgesprochene — Bedingung fallen, so wird es uns möglich, den Begriff des wiederholbaren Schrittes zweckmässig zu verfeinern.

3. Wiederholbare Schritte höherer Art

Nehmen wir an, es habe sich schon eine unendlich lange Kette ausgebildet und es lagere sich daran seitlich ein neues Ion mit der Energie

$$0,1181648$$

an. Die damit begonnene zweite Kette wächst sehr rasch in den beiden — Kette parallelen — Richtungen. Ein zweireihiges Band entsteht, woran sich neues Ion seitlich wieder anlagern kann. Die Anlagerungsenergie ist jetzt

$$0,1144984.$$

Dieses Spiel wiederholt sich nun öfters nacheinander. Tabelle II gibt uns einen Überblick über die energetischen Verhältnisse. Wir sehen, dass nach einer W

Tabelle II

Anzahl der das Band bildenden Ketten	Anlagerungsenergie des ersten Gliedes der nächsten Kette
1	0,1181648
2	,1144984
3	,1146287
4	,1146237
5	,1146237
...	,1146237

ie Anlagerungsenergiwerte sich genau so wiederholen wie bei der Ausbildung der einzelnen Kette, so dass auch hier — in einem in gewissem Grade veränderlichen Sinne — von einem wiederholbaren Schritt gesprochen werden kann. Wir wollen diese Schritte mit der konstanten Anlagerungsenergie

$$\Phi'' = 0,1146237$$

wiederholbare Schritte 2. Art nennen und mit S_2 bezeichnen. Sie folgen nicht unmittelbar aufeinander, sondern sind durch eine Anzahl von wiederholbaren

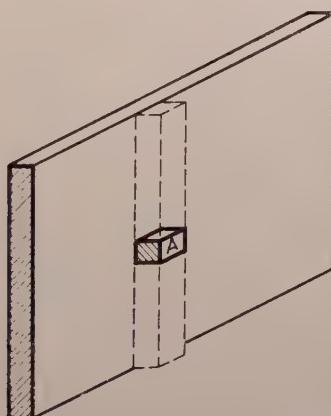


Abb. 5. Anlagerung an eine Gitterebene

Schritten 1. Art getrennt, die zusammen eine Kette bilden. Im wesentlichen bedeutet also jeder S_2 -Schritt eine neue Kette; aus diesen bildet sich allmählich eine Gitterebene aus.

Wir können auch am geometrischen Modell KOSSEL's (Abb. 4) einen wiederholbaren Schritt 2. Art erkennen. Dies sind die Schritte, mit denen in einem jeden Ringe die einzelnen Kanten des Sechsecks beginnen und die durch die Punkte im Niveau 2 über der Grundlinie angedeutet sind.

Der sich *in statu nascendi* befindliche Kristall erfährt nun eine weitere Lebenswendung, wenn ein neues Ion auf der sich schon ausgebildeten Gitterebene anwächst (Abb. 5). Dieses Ion wächst nun rasch zu einer Kette aus und führt nach Ausbildung mehrerer Ketten zu einer zweiten Gitterebene. In ähnlicher Weise kommen dann die dritte, vierte usw. Ebenen zustande mit den in der Tabelle III angegebenen, die neue Ebene beginnenden Energiewerten. Diese

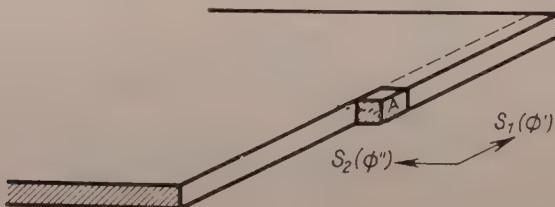
Tabelle III

Anzahl der den Block bildenden Gitterebenen	Anlagerungsenergie des ersten Gliedes der nächsten Ebene
1	0,0667852
2	,0660026
3	,0660123
4	,0660121
5	,0660121
...	,0660121

Energiewerten wiederholen sich nach den anfänglichen Schwankungen mit dem konstanten Betrage

$$\Phi''' = 0,0660121.$$

Diese Schritte wollen wir die *wiederholbaren Schritte 3. Art* nennen und mit S_3 bezeichnen. Sie sind durch eine Anzahl von wiederholbaren Schritten 2. Art (die zusammen eine Gitterebene bilden) getrennt.

Abb. 6. Der wiederholbare Schritt $S_{1,2}$

Die so definierten S_1 , S_2 , S_3 -Schritte können kombiniert werden, wodurch sich weitere wiederholbare Schritte ergeben. So baut sich z. B. eine jede neue Kette der ersten Gitterebene im wesentlichen nur durch die wiederholbaren Schritte 1. Art

$$S_{1,2} = S_1 + S_2$$

mit der Energie

$$\Phi' + \Phi'' = 0,8077709$$

uf (Abb. 6). In ähnlicher Weise erhält man den wiederholbaren Schritt 1. Art $S_{1,3} = S_1 + S_3$ (Energie 0,7591593). Aus diesen $S_{1,3}$ -Schritten besteht das Wachsen einer ersten Kette an eine Grenzebene eines schon vorhandenen lockes (ähnlich, wie in Abb. 5). Der wiederholbare Schritt 2. Art $S_{2,3}$ hat beim Wachsen auch seine Rolle, die einzelnen Ketten einer neuen Gitterebene am lock beginnen mit diesen Schritten. Endlich erhalten wir in

$$S_{1,2,3} = S_1 + S_2 + S_3$$

Energie 0,8737830) den wiederholbaren Schritt 1. Art KOSSEL's (Abb. 1).

4. Periodizität

Die sogenannten »ersten Schritte« erfolgen immer mit einer ziemlich niedrigen Energie im Vergleich zu den — die normale Fortsetzung bedeutenden wiederholbaren Schritten 1. Art. Da nun in der Kosselschen Theorie die Anla-

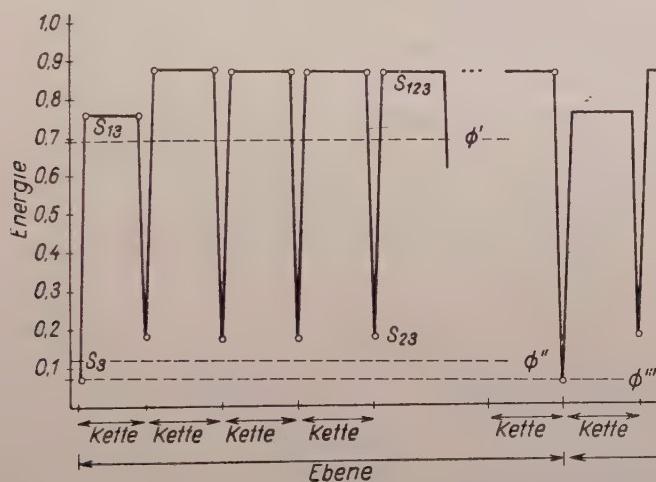


Abb. 7. Periodisches Wachsen des Steinsalzkristalles (schematisch). Die Energiewerte sind den Tabellen I, II und III entnommen

erung an einer bestimmten Stelle desto wahrscheinlicher ist, je grösser die Anlagerungsenergie, erfolgen diese ersten Schritte selten. Ist einmal dieser seltene Fall des Beginns doch verwirklicht, so ist der Weiterbau wesentlich erleichtert. Demnach muss man mit der Möglichkeit rechnen, dass das Wachstum pulsierend verläuft [1]. Diese Periodizität des Wachstums veranschaulicht unsere schematische Abb. 7.

Eine neue Netzebene auf dem Kristallblock wird durch einen S_3 -Schritt, die einzelnen Ketten derselben durch $S_{2,3}$ Schritte eingeleitet. Die Ausbildung

einer Netzebene ist die grosse Periode, die einzelnen Ketten bedeuten Unterperioden derselben. Bei der ersten Ebene dagegen bestehen die Unterperioden aus lauter $S_{1,2}$ -Schritten und werden durch S_2 -Schritte begrenzt (Abb. 6).

Wir sehen also, dass das Wachsen eines Kristalles kein gleichmässiger Prozess ist, vielmehr geht er in sprunghafter Weise pulsierend vor sich. Die Perioden und Unterperioden dieser Pulsation werden durch wiederholbare Schritte voneinander getrennt; das Wachsen wird durch diese wiederholbaren Schritte geregelt.

Diese Prozesse spielen sich in monomolekularen Schichten ab, sind also der unmittelbaren Beobachtung unzugänglich. Andererseits sind aber mikroskopisch beobachtete Erscheinungen bekannt, die sich zwar in dickeren Schichten abspielen, jedoch unseren oben skizzierten Überlegungen entsprechen. GYULAI hat beobachtet [5], dass das Wachstum nach dem geschilderten Schema vor sich geht, nur nicht in monomolekularen, sondern in etwa 10^{-3} mm dicken Schichten.

Ausserdem zeigt sich dabei auch eine andere Periodizität, welche mit Konzentrationsänderungen verknüpft zu sein scheint. Bei solchen dickeren Schichten kann man nämlich beobachten, dass das Fortschreiten entlang einer Kante ebenfalls in kleinen Sprüngen vor sich geht. Zur Deutung dieser Erscheinung wurde von GYULAI eine teilweise vorgeordnete Grenzschicht angenommen. Eine vollständigere Deutung scheint auf Grund der Grenzschichthypothese unter Zuhilfenahme der Kosselschen Annahmen möglich zu sein.

Der Verfasser beabsichtigt, auf diese — hier nur gestreiften — Fragen ein nächstes Mal ausführlicher zurückzukommen.

LITERATUR

1. W. KOSSEL, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, Leipziger Vorträge, Hirzel, Leipzig, 1928.
2. F. FÁTHY und F. BUKOVSKY, Acta Phys. Hung. 5, 89, 1957.
3. W. KOSSEL, Die Beobachtung von Kristallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge. Aus: Zur Struktur und Materie der Festkörper, Springer, Berlin, 1952.
4. H. E. BUCKLEY, Crystall Growth, Wiley, New-York and London, 1951.
5. Z. GYULAI, Acta Phys., Hung., 5, 425, 1956.

ПОВТОРЯЕМЫЕ ШАГИ И ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛА

Ф. БУКОВСКИ

Резюме

В теории роста кристалла Косселя строение кристаллического тела происходит элементарными актами. Те шаги, при которых последовательно встраивющиеся ионы встречаются с теми же энергетическими условиями называются «повторямыми шагами» (wiederholbare Schritt, equivalent Step). Автором обобщается понятие повторяемых шагов и показывается, что введенными повторямыми шагами высшего порядка ограничиваются наблюдаемые при росте кристалла то малые, то большие периодичности

N THE MECHANISM OF THE GROWTH OF QUARTZ CRYSTALS

By

GY. ZIMONYI

NSTITUTE FOR EXPERIMENTAL PHYSICS OF THE UNIVERSITY FOR BUILDING SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by I. Kovács. — Received 10. VIII. 1957)

On a number of natural and synthetic crystals, after the crystals have been subjected to a proper etching process, growth figures become visible. Some of the etch figures may be interpreted in terms of the dislocation theory.

Introduction and experimental technique

The theory of dislocations plays an important role in the investigation of the properties of solids. These investigations carried out in connection with the dislocation theory contributed in no small degree to the enlargement of our knowledge of the mechanism of crystal growth [1, 2]. It appeared to be of interest to continue investigations carried out previously concerning the growth mechanism of quartz crystals, partly to complete former statements and partly to take into consideration growth figures detected by proper etching techniques.

These investigations have been carried out partly on surfaces of synthetic or natural crystals and on cuts cut out from synthetic crystals. The cuts were prepared as follows: planes cut out as much as possible parallel to one of the planes of lowest indices occurring on natural crystals were polished; to remove the deformed surface parts originated in the course of the polishing process the crystals were exposed for 3—15 minutes to a preliminary etching process in solutions containing various quantities of HF. Only after this preparatory process began the proper etching of the crystal surfaces. The natural crystals were etched immediately after the degreasing of the crystal surfaces. The etch figures depend partly on the orientation of the surfaces exposed to the etching process, partly upon the composition of the etching solution. As, unfortunately, only a relatively small amount of synthetic crystal material was at our disposal, and also the processing of the quartz proved to be a rather difficult task, there was not much possibility for making experiments with a large number of various dilutions of the etching solution, yet it appeared that the most suitable etch figures can be obtained by subjecting the crystals at a temperature of cca 200° C to saturated aqueous vapour. The crystals to be etched were hooked

up at the upper part of a high-pressure autoclave, which after having been filled with water was locked up. The autoclave was then put in an electric stove and heated to the temperature required. The etched crystals were investigated with an optical microscope in reflected light.

GYULAI and after him the author already investigated the growth figures to be observed on synthetic quartz crystals. They found various growth forms on various surfaces: circle-like figures on the rhombohedron planes and more or less parallel layers on the prism surfaces. Also smaller formations could be observed on the rhombohedron planes which were in almost every case turned towards the centres of the layers. The author also published the photograph of a great spiral situated on a rhombohedron plane [3].

The etched crystals showed that the etching solution did not attack uniformly either the various crystal surfaces, or the various parts of the same surface.

Observations on the rhombohedron planes

a) In the case of great, circle-like cone-shaped figures under properly selected etching conditions lines of spiral character become visible (Fig. 1).

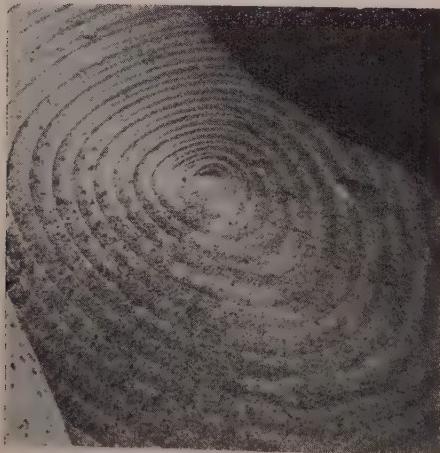


Fig. 1. Lines of spiral character show up on a giant cone covered with circle-like layers to be observed on the rhombohedron planes after etching. $80\times$



Fig. 2. Next to the smaller hillocks etch pits become visible. To every hillock belongs an etch pit. $100\times$

b) On surfaces covered with small cone-shaped figures — with beginning etching pits become visible which seem to be closely connected with the cones. To every small cone belongs one etch pit (Fig. 2).

c) On plane surfaces with beginning dissolution etch pits of the density $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$ can be observed. Further details cannot be observed on these h pits not even with a $\times 1200$ magnification.

Further observations

The growth centres on the prism planes are surrounded by hexagonal pyramids. The growth layers on the sides of these figures are parallel to the edges forming the boundaries of the plane ; one side of these pyramids (mostly

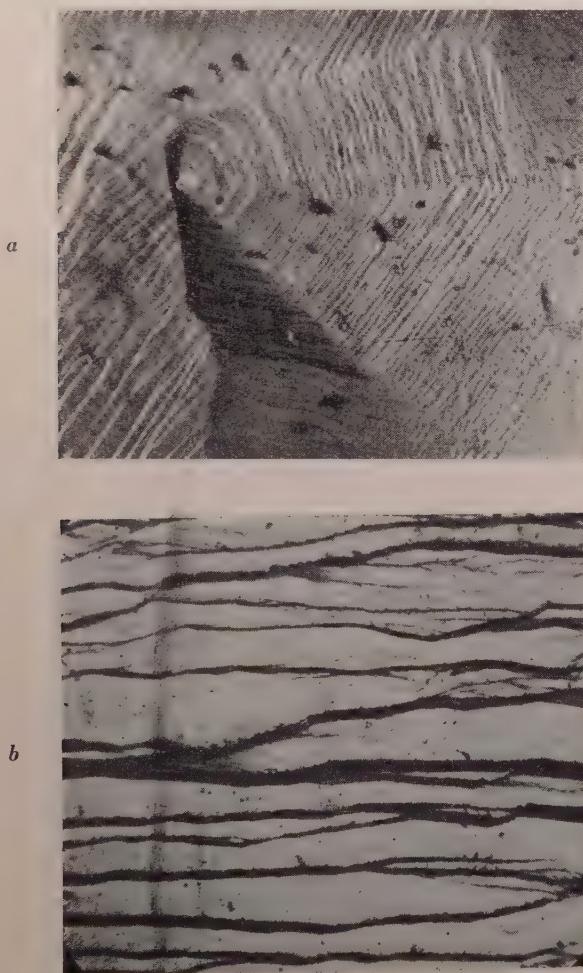


Fig. 3. a) The growth centres on the prism planes are on the peaks of the hexagonal pyramids. The growing layers are generally parallel to the edges bordering the prism planes. $130\times$. At greater distances from the centres the hexagonal forms are unrecognisable and the layers become rawer



Fig. 4. Growth layers observed on the prism planes, the elevation is divided into sections
 $210\times$



Fig. 5. Etch figures observed on polished prism surfaces.
a) The solution of the polished surface begins at places, where the lattice has been deformed.
Etch figure originated by deformation caused by the rougher grains of the polishing material.
b) Small angle boundaries with a dislocation density of 10^4 cm^{-1}

the direction of one rhombohedron plane) is sharply cut off so that growth is not observed (Fig. 3).

The small-degree etching applied in the present investigation did not change the prism surface considerably. It could, however, be observed that on one side



Fig. 6. Growth on the basal cut. Intersecting dislocation lines originate a triangle-like etch pit on the rhombohedron plane. $130\times$



Fig. 7. Etch figure with triangle-like etch pits on the rhombohedron surface. $130\times$

in the hexagonal pyramids the growth layers became visible more markedly. It frequently occurred also that on growing crystals temporarily also smaller crystal surfaces were developed.

According to further observations, it appears that the development of pyramids surrounding the growth centres is not uniform. This can be seen quite well on Fig. 4, which shows a stepped rise divided into sectors.

The etch figures obtained with synthetic quartz crystals either on the natural surfaces or on cuts show that many of the phenomena which can be obtained by etching crystals other than quartz can also be discovered with



Fig. 8. Grain boundaries on a rhombohedron surface. 100×

quartz crystals save slip figures occurring in cases of unelastic deformation (Figs. 5, 6, 7, 8).

The interpretation of the growth figures

Observations on synthetic quartz crystals show that on the rhombohedron surfaces as well as on the prismatic surfaces one or more growth centres occur. On crystals which because of some impurities of microscopic size show a greenish coloration more growth centres can be observed than on good crystals which show no impurities, consequently the impurities seem to play a decisive role in the originating of the growth centres.

At the top of the giant cones to be found on the rhombohedron surfaces sometimes such impurities become visible, in other cases great screw dislocations absolutely free from impurities can be observed (Figs. 9, 10). The occurrence of circle-like growth layers while growing with screw dislocations may be explained according to the FRANK-READ theory as follows: The growth of the crystals is not a continuous process, its rhythm may vary in shorter or longer time intervals. On changes initiated by outer circumstances, e. g. temperature fluctuations, there are always superimposed periodicities originating from the

ure of the mechanism of crystal growth superimposing a fine structure on growing crystal. This becomes completely comprehensible if after GYULAI, [5] the following considerations are made. The crystal submerged in the

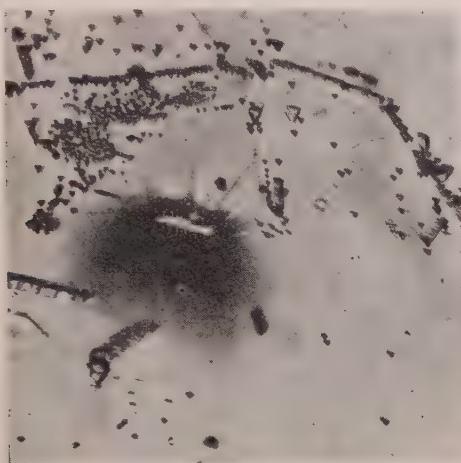


Fig. 9. Dislocation group as growth centre originated by impurities at the top of a giant cone.
Triangle-like etch pits. $130\times$



Fig. 10. Screw dislocation at the top of the giant cone. $570\times$

oversaturated solution is surrounded by its transitional boundary layer. When material becomes attached to the growing crystal, the particles of the still solved crystal material are arranged in a system which entirely corresponds to the crystal lattice, at the same time the already arranged particles squeeze out the molecules of the solvent thus reducing the saturation of the solution around

the crystal, the crystal growth becomes slower. By diffusion or flow the dilute solution will be removed from the neighbourhood of the growing crystal being substituted again by a much more concentrated solution, thus the growing process becomes once more more rapid. The shape of growth observed in Fig. 11 may be obtained as a consequence of this process. There is a screw dislocation in the centre of growth with a Burgers vector of strength B . By repeating the element of growing process n -times the centre rises over the crystal surface to the height

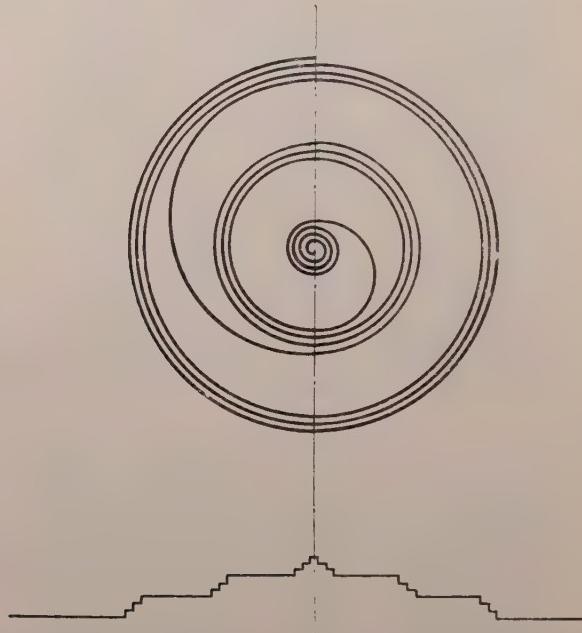


Fig. 11. The growth is not continuous. The screw dislocation of strength B grows to height nB . Within this height the spiral growth cannot be observed well, only closed rings are visible.

nB , at the same time as a consequence of the dilution of the solution the material separation becomes slower. A step of height nB has developed, within which the spiral growth may not even become visible. In the following growing period a further layer of step height nB will be produced and so on. Consequently one circle-shaped growth layers can be observed, which may extend over the whole crystal surface. The growth layers of spiral character connecting the single steps become visible by the etching process. The same growth — observed on a prism surface — is presented in Fig. 4. The spiral growth, however, cannot be demonstrated in this picture, since one side of the hexagonal-shaped figure is cut off too sharply and the spiral thread cannot be followed well.

Another problem refers to the existence of the smaller growth centres. When examining this question one has to take into consideration the fact that

the case of properly selected etching conditions etch pits become visible at the cone. Thus these smaller growth centres seem to represent places of locations.

REFERENCES

- W. T. READ, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Comp. New-York, 1953.
- A. R. VERMA, Crystal Growth and Dislocation, Butterworth, London, 1953.
- I. ZIMONYI, Communications of the Scientific Conference of the Technical University held in Budapest 11—12 Nov. 1955, 201.
- Z. GYULAI, M. T. A. Oszt, Közl., **1**, 10, 1951; Z. GYULAI and S. BIELECK, Acta Phys. Hung., **1**, 199, 1952.
- Z. GYULAI, Magy. Fiz. Folyóirat, **2**, 371, 1954; Z. GYULAI, Acta Phys. Hung., **5**, 425, 1956.

МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Д. ЗИМОНЫИ

Резюме

На натуральных и искусственных кристаллах кварца наблюдаются фигуры роста после соответствующего травления, из которых можно сделать вывод относительно механизма роста кристалла кварца. Часть фигур роста объясняется при помощи теории дислокаций.

LEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NaCl-KRISTALLEN

Von

K. ÁRKOSI und Z. MORLIN

ITUT FÜR MESSTECHNIK UND INSTRUMENTENWESEN DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSEN-SCHAFTEN, ELEKTRONENMIKROSKOPISCHES LABORATORIUM; INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE PHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR DIE BAUINDUSTRIE, BUDAPEST

(Vorgelegt von I. Kovács — Eingegangen: 12. VIII. 1957)

Die Verfasser untersuchten in Alkohol geätzte natürliche und synthetische Einkristalle, er NaCl-Pastillen. Die beobachteten Wachstumsfiguren entsprechen den Beobachtungen lais, die mit dem optischen Mikroskop durchgeführt wurden.

GYULAI zeigte in einer Reihe von Versuchen, dass die KOSSEL—STRANSKHE Molekulartheorie des Kristallwachstums beim NaCl die beobachteten Vorgänge richtig wiedergibt [1, 2, 3]. Aus der Lösung, Dampf oder Schmelze bilden sich Kristallskelette. Das Wachstum der Einkristalle geht von einem Kern beginnend schrittweise vor sich. Es bilden sich zunächst kleine quadratische Bilde, die in diagonaler Richtung weiterwachsen, gerade in der Weise, wie dies

KOSSEL—STRANSKISCHE Theorie verlangt; dabei entstehen kleine, gleich- ichtete Kristallblöcke, die lückenlos und gleichorientiert zueinander wachsen. Das Wachstum geht schichtenweise vor sich. Obwohl die Theorie sich auf zelle molekulare Vorgänge bezieht, zeigte GYULAI, dass die Kosselsche Regel auch das schichtenweise Angliedern der Moleküle richtig wiedergibt [3].

Einer von uns konnte ganz ähnliche Erscheinungen bei der Rekristallisation feststellen [4]. Die Ergebnisse dieser Rekristallisationsversuche liessen sich nun deuten, dass das Kristallwachstum auch in festem Zustand nach den Regeln vor sich geht wie beim Wachstum aus dem Dampf, der Lösung oder Schmelze.

Das Massgebende bei den Versuchen von GYULAI ist jene Beobachtung, dass das Wachstum immer aus einer Spitze des schon entstandenen Kristalliten beginnt, also an jener Stelle, wo — der KOSSELL-STRANSKISCHEN Auffassung näherr — das Anlagern der Ione mit grösstem Energiegewinn möglich ist. Der wachsende Kristall besteht zunächst aus Würffelflächen mit diagonalen Hauptwachstumsrichtungen, die dann allmählich verwischt werden.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, fertige natürliche und synthetische Einkristalle mit dem Elektronenmikroskop zu untersuchen um festzustellen, ob es weit bei solchen Einkristallen die durch GYULAI beim Wachstum festgestellte Struktur nachträglich erkennbar ist. Die beim Wachsen sich bildenden Strukturfehler modifizieren die ursprünglichen Wachstumgebilde; aus diesem Grund ist es nicht immer leicht, die Wachstumsfiguren nachträglich zu er-

kennen. Im folgenden bringen wir typische Bilder, die sich bei einem grossen Untersuchungsmaterial wiederholten und die Besprechung der Wachstums vorgänge ermöglichen.

Wir untersuchten natürliche und nach der Methode Kyropoulos aus der Schmelze gezüchtete synthetische Einkristalle, ferner Pastillen, die im Temperaturbereich von 20—600° C mit einem Druck von 1000—20 000 kg/cm² und eine Probe die mit 60 000 kg/cm² Druck bei 20°C hergestellt wurden.

Die Struktur der Kristalle wurde durch eine geeignete Ätztechnik sichtbar gemacht und mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an mehreren Kristallen durchgeführt [5], die an KCl-Kristallen befasste sich D. SÖNKSEN [6].

Präparative Technik

Die Spaltflächen der einzelnen Proben wurden 24 Stunden lang in 96%-en Alkohol geätzt. Die Pastillen wurden ebenso vorbereitet, jedoch wurden die Spaltflächen vor dem Ätzen noch poliert. Dieses Verfahren bringt die Struktur der Oberflächen zum Vorschein.

Die elektronenmikroskopischen Präparate haben wir zunächst mit einem Abdruckverfahren hergestellt. Die Proben wurden in weiches Polystyrol hineingedrückt. Nach Abkühlen wurde das NaCl mit Wasser abgelöst. Den Polystyrolabdruck schatteten wir unter 40° mit Uransulfid oder Palladium, nachher wurde normal zur Oberfläche Au — Al im Vakuum aufgedampft. Nach Ablösung des Polystyrols in Benzol konnten die Au — Al-Abdrücke in bekannter Weise untersucht werden.

Mit dieser Methode konnten jedoch von den Oberflächen der Probe nur wenig befriedigende Bilder gewonnen werden. Wir versuchten daher, eine einstufigen Abdruck herzustellen und zwar auf folgender Weise: Die Oberflächen der NaCl-Proben wurden unter 40° mit Uransulfid oder Palladium beschattet, nachher Au — Al aufgedampft, und schliesslich wurden die Proben mit Wasser abgelöst. Beim Herausheben der so gewonnenen dünnen Schichten ging jedoch dieselbe wegen zu grosser Oberflächenspannung zugrunde. Auch das Ablösen in heissem Wasser zeitigte keine befriedigenden Ergebnisse. Zur Verminderung der Oberflächenspannung versuchten wir, 96%-en Aethylalkohol dem Wasser beizumengen, jedoch die beim Beimengen des Alkohols auftretende allzu starke Konvektion zerriss die Schichten. Schliesslich gelang es mit einer 1 : 1 Wasser-Alkohol Lösung schöne, zusammenhängende Schichten herzustellen. Auf diese Weise konnte eine recht feine Struktur der Proben zum Vorschein gebracht und untersucht werden.

Die Aufnahmen wurden mit dem Elektronenmikroskop T. T. C. bei 40 kV, 0,4 mA Betriebsdaten hergestellt.

Einkristalle

Zunächst untersuchten wir Einkristalle. Es ist auffallend, dass die aus Wieliczka (Polen) stammenden, natürlichen Einkristalle eine viel geringere Struktur aufweisen als die synthetischen mit der KYROPOULOS-Methode aus der Schmelze gezüchteten Proben. Abbildungen 1a, 1b und 2a sind häufig vorkommende, typische Beispiele für diese Behauptung. Die natürlichen Einkristalle sind weniger strukturiert, die Proben enthalten viele Oberflächenstufen, die überhaupt keine Struktur zeigen. Abbildungen 2a und 2b sind bemerkenswerte Beispiele natürlicher Einkristalle.

Auf den Bildern sind gut sichtbare Spitzen zu sehen, die auf einer geraden Linie liegen; dies kann als Wachstum in diagonaler Richtung gedeutet werden. Diese Struktur entspricht den bekannten Beobachtungen von GYULAI, nach denen beim Wachstum aus der Lösung oder aus dem Dampf von einem Punkt ausgehend, sich kleine Würfel bilden, denen sich in diagonaler Richtung weitere Würfel anlagern; auf diese Weise entstehen Reihen von Würfelflächen. Senkrecht zur Hauptrichtung bilden sich weitere Diagonalrichtungen. Beim schnellen Wachstum entsteht der Kristall aus vielen kleineren Würfeln, die sich zusammenfügen. Wenn jedoch das Wachstum sehr langsam vor sich geht, kann ein kleines Würfchen schichtenweise weiterwachsen. Es entstehen grosse Einkristalle, bei denen kaum irgendeine feinere Struktur nachweisbar ist.

In einem Falle gelang es, bei den natürlichen Kristallen Spuren von Dendritusbildung zu entdecken (Abb. 3).

Die auffallende Strukturenarmut der aus WIELICZKA stammenden natürlichen Kristalle kann dahin gedeutet werden, dass diese Kristalle sehr langsam gewachsen sind, und daher keine feinere Blockstruktur bildeten. Diese Beobachtung steht mit der bekannten Tatsache im Einklang, nach der die aus Wieliczka stammenden Kristalle gut ausgebildet sind und nur wenige Kristallhöcker enthalten.

Die synthetischen Kristalle sind außerordentlich strukturreich; sie bestehen aus Blöcken. Abbildung 4a zeigt eine, unter dem optischen Mikroskop gefertigte Aufnahme einer solchen Blockstruktur. Auf der Abbildung 4b sehen wir einen Teil derselben Struktur mit dem Elektronenmikroskop vergrößert.

Nach an sehr vielen Kristallen durchgeführten Beobachtungen zeigt die Orientierung der Blockstruktur der synthetischen Kristalle viel grössere Verschiedenheiten als die natürlichen Kristalle von Wieliczka, ferner sind die einzelnen Blöcke stark gegliedert. Diese Tatsache hängt damit zusammen, dass die aus der Schmelze gewachsenen Kristalle verhältnismässig schnell wachsen, wobei Störungen (z. B. Temperaturschwankungen) viele Fehler in den wachsenden Kristall hineinbringen. An einigen Stellen kommt das Wachsen zum Stehen, so dass die Wachstumsformen kommen dann Verschiebungen zustande. Abbildung 4b zeigt bei den synthetischen Einkristallen oft zu beobachtende deformierte



Abb. 1/a. Einkristall aus Wieliczka. 1 : 4300

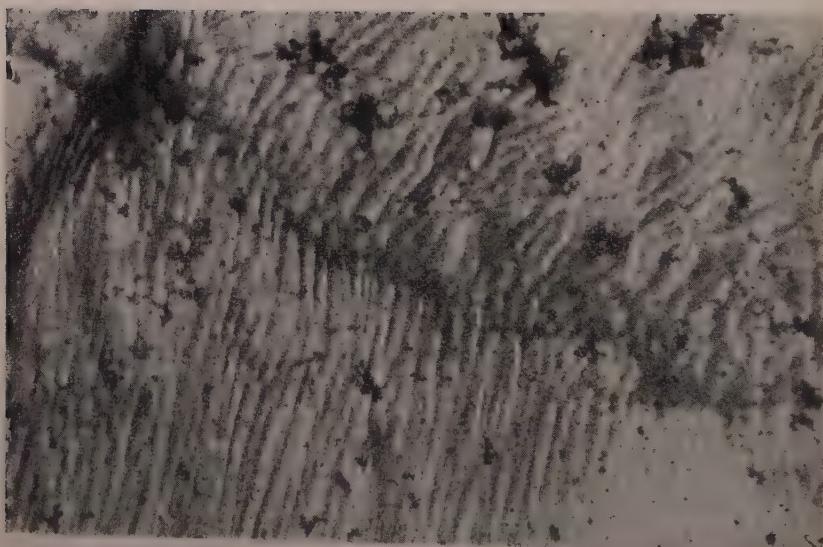


Abb. 1/b. Ein Teil der Oberfläche eines synthetischen Einkristalls. 1 : 3800

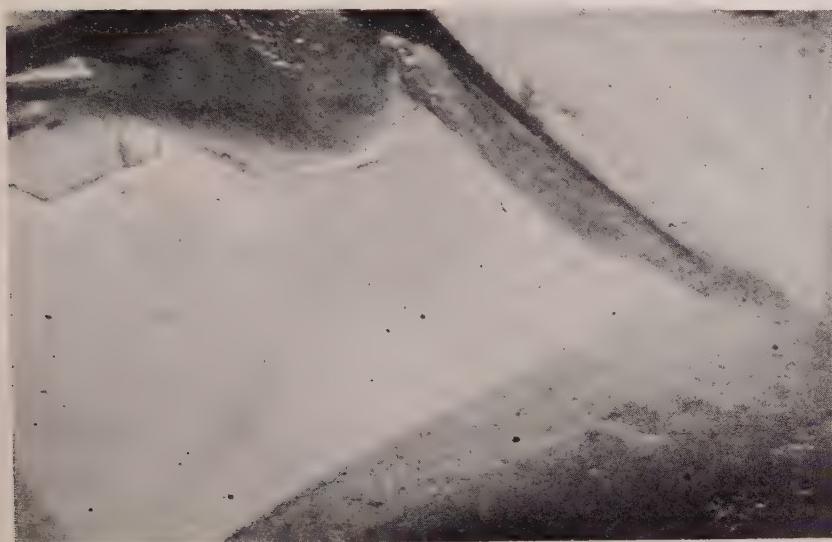


Abb. 2/a. Einkristall aus Wieliczka. 1 : 4300



Abb. 2/b. Treppenstruktur auf der Oberfläche eines Einkristalls von Wieliczka. 1 : 8800

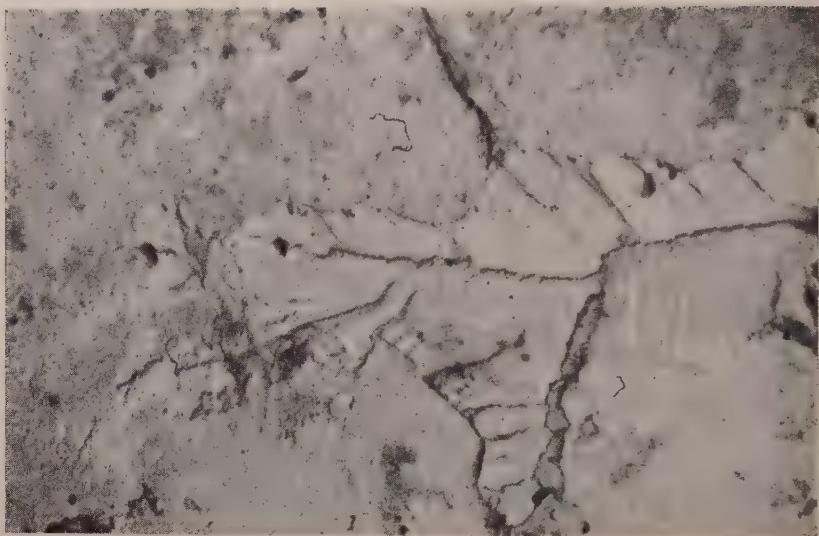


Abb. 3. Dendritenbildung bei dem Einkristall aus Wieliczka. 1 : 6700



Abb. 4/a. Unter dem optischen Mikroskop verfertigte Aufnahme einer Blockstruktur auf synthetischem Einkristall. 1 : 350

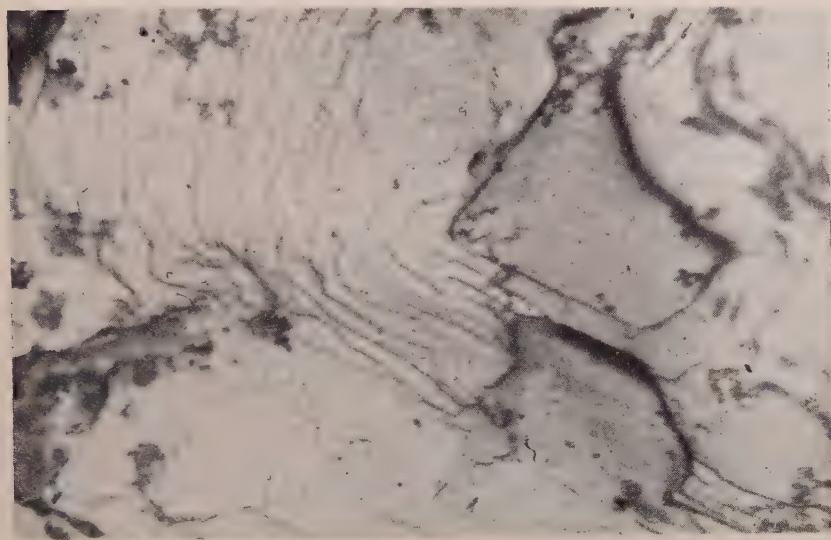


Abb. 4/b. Ein Teil der auf der Abb. 4/a sichtbaren Blockstruktur mit dem Elektronenmikroskop vergrössert. 1 : 6000

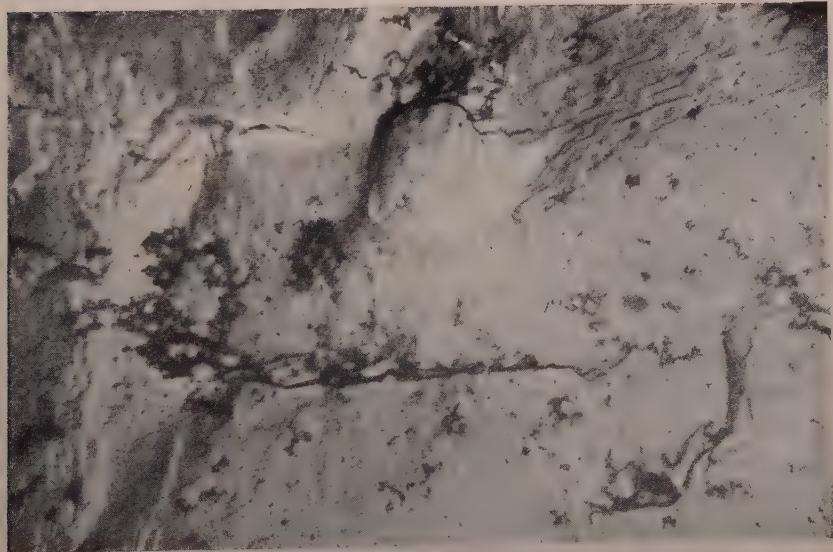


Abb. 5. Deformierte Blockgrenzen an synthetischem Einkristall. 1 : 4000

Blockgrenzen. Die einzelnen Blockgrenzen sind im Verhältnis zueinander verschoben, die einzelnen Blöcke sind durch Zonen miteinander verbunden, keine Fortsetzung eines orientiert wachsenden Teiles sind, sondern sich in Blockgrenzen hineinschieben. An solchen Stellen bilden sich vermutlich stark Spannungszonen. Fig. 1 ist eine zeichnerische Darstellung der Aufnahme N zur Erleichterung der Orientierung. Der mit einem Pfeil markierte Teil ist v.

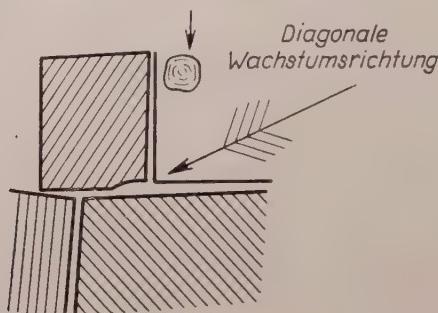


Fig. 1

mutlich eine — durch Spannung entstandene — Schraubenversetzung.* Die Struktur der sehr langsam gewachsenen und langsam abgekühlten synthetischen Proben ist besser.

Pastillen

Einer von uns beobachtete bei Pastillen — die aus feinem NaCl-Pulpa bei 300—750° C mit 1000—10 000 kg/cm² Druck hergestellt wurden — Strukturen, die den von Gyulai beobachteten Wachstumsfiguren sehr ähnlich sind [4]. Diese Ähnlichkeit kann man dahin deuten, dass das Wachstum in jeder Form (Lösung, Dampf, fester Zustand) nach denselben Regeln vorsichgeht. Die weiteren, hier zu besprechenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen bezogen sich hauptsächlich auf Proben, die unter 300° C hergestellt wurden, um festzustellen, ob auch diese — bei niedriger Temperatur rekristallisierten Proben dieselbe Struktur zeigen, wie die bei höherer Temperatur hergestellten Pastillen. Ferner wollten wir auch die — bei der Rekristallisation entstandene Feinstruktur der rekristallisierten Einkristalle untersuchen.

Die Presstemperatur spielt bei dem Kristallwachstum in fester Phase eine wichtige Rolle. Bei niedriger Temperatur bilden sich verhältnismässig kleine Kristallite, deren feinere Struktur im optischen Mikroskop so gut wie unbeobachtbar ist. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten auch bei de-

* Über die Frage der Schraubenversetzung siehe die Arbeit von B. JESZENSKY (5.83).



Abb. 6. Blockstruktur an rekristallisierter Pastille mit typischen Würfelgebilden. 1 : 11 000



Abb. 7. Blockstruktur an rekristallisierter Pastille. 1 : 10 400



Abb. 8. Rekristallisierte Oberfläche. 1 : 11 500

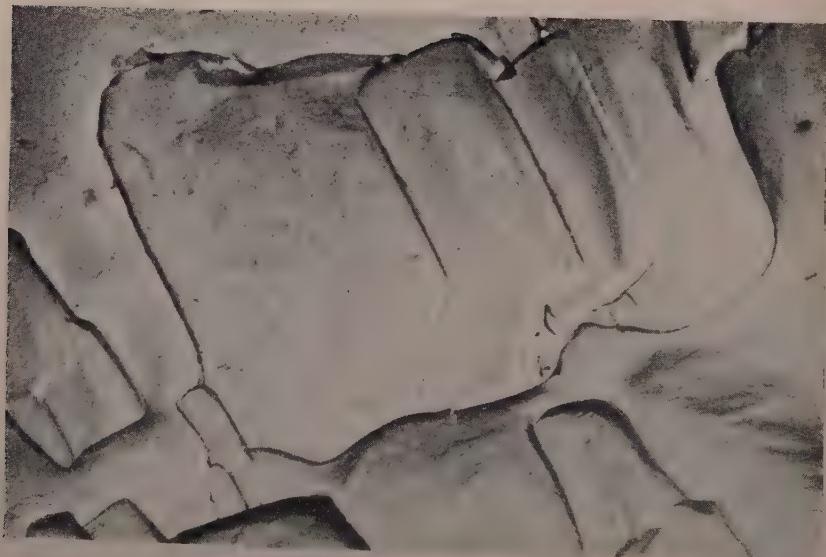


Abb. 9. Rekristallisierte Oberfläche. 1 : 8100

i 20° C hergestellten Proben eine ganz ähnliche Struktur, wie die schon erwähnten früheren lichtmikroskopischen Untersuchungen. Abbildungen 6 und 7 zeigen dieselbe Blockstruktur, dieselben typischen Würfelgebilde wie Proben, die bei höheren Temperatur hergestellt worden sind [4]. Zu den veröffentlichten Bildern bemerken wir, dass die abgebildeten Flächen gut ausgebildete Einkristalle in der Pastille sind. Die Struktur wird nur durch die Ätzung sichtbar.

Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen weitere rekristallisierte Oberflächen. Von den lichtmikroskopischen Untersuchungen ist es bekannt, dass die re-



Abb. 10. Rekristallisierte Oberfläche mit parallelen Kanten. 1 : 8800

Kristallisierten Oberflächen aus nahezu parallelkantigen Blöcken bestehen. Die Orientierung der Blöcke zeigt nur geringe Verschiebungen und verläuft parallel mit der Hexaederkante des Kristalles, dessen Struktur sie bilden. Die Grenze mehrerer Kristallite ist durch eine Orientationsänderung in der Blockstruktur gekennzeichnet. Abbildung 6 ist hierfür ein typisches Beispiel.

Verformungsstruktur

Aus noch im Gange befindlichen Leitfähigkeitsmessungen wissen wir, dass die elektrische Leitfähigkeit der natürlichen (von WIELICZKA stammenden) und synthetischen (aus Schmelze gezüchteten) Einkristalle sehr verschieden ist. Diese Verschiedenheit kann ihren Grund in den strukturellen Unterschieden der beiden Kristallarten haben. Dieser Gedanke wird durch Versuche unterstützt, nach denen die elektrische Leitfähigkeit natürlicher Einkristalle



Abb. 11/a. Lupeaufnahme von dem — durch Biegung deformierten — natürlichen Kristall
1 : 400



Abb. 11/b. Ein Teil der auf der Abb. 11/a sichtbaren Aufnahme, mit dem Elektronenmikroskop
vergrössert. 1 : 7800



Abb. 12/a. Lupeaufnahme von nahezu parallel orientierten Oktaedern auf der Oberfläche eines, durch Biegung deformierten, natürlichen Einkristalls. 1 : 400



Abb. 12/b. Abb. 12/a mit dem Elektronenmikroskop vergrössert. 1 : 6000

von Wieliczka nach einer Verformung (z. B. Biegung) ähnlich zu den synthetischen Kristallen wird. Spannungsoptische Untersuchungen zeigen, dass während sogar temperierte, gut ausgebildete, aus der Schmelze gezüchtete Einkristalle Spannungen aufweisen, die natürlichen Kristalle von WIELICZKA sogar wie ganz spannungsfrei sind.

Wir berichteten über die Tatsache, dass die natürlichen Einkristalle von Wieliczka kaum eine sichtbare Struktur aufweisen. Solche Kristalle wurden durch Biegung unter dem Wasser deformiert und nachher geätzt. Durch die

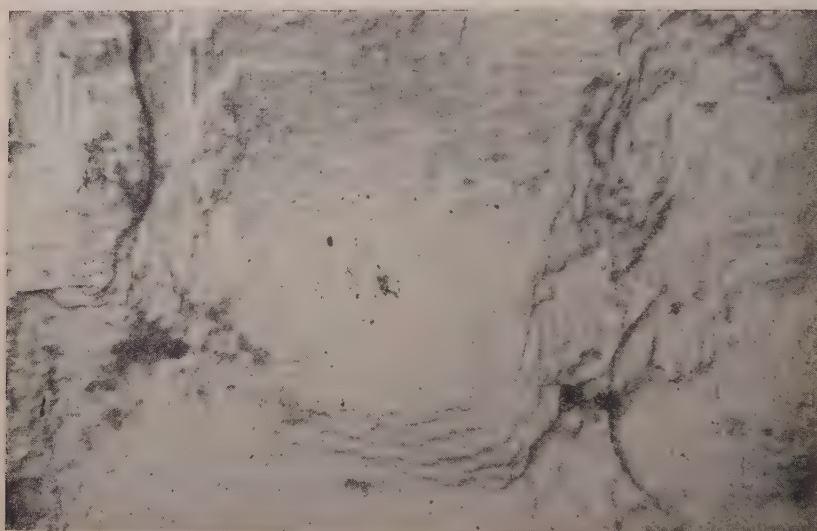


Abb. 13. Quadratische Figur an dem verformten Einkristall. 1 : 4000

Ätzung wurden Gebiete stärkster Spannung abgelöst, und dadurch wurde die Struktur des Kristalls nach der Verformung sichtbar. Wir untersuchten die konkaven und konvexen Seiten des durchgebogenen Kristalls. Abbildungen 11a, 11b und 12a, 12b sind typische Beispiele solcher Aufnahmen.

Die Ätzung bringt quadratische Figuren hervor (Abb. 13). Die konvexen Seiten zeigen eine starke Struktur. Auf dieser Seite wird die Blockstruktur schärfer zum Vorschein gebracht (Abb. 12b, 14, 15). Abbildung 12b zeigt eine Oktaederstruktur. Es handelt sich dabei vermutlich um Spiralversetzungen, die sich bei der Verformung an den Gleitebenen bildeten.* Die durch Biegung deformierten natürlichen und undeformierten synthetischen Kristalle zeigen eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit (Abb. 16, 17, 1b, ferner 4b). Aus dieser Ähnlichkeit geht hervor, dass bei dem Wachstum synthetischer Kristalle viele innere Spannungen entstehen.

* Vergl. mit der Arbeit JESZENSKY's (S. 8. 3.)



Abb. 14. Struktur des — durch Biegung deformierten — Einkristalls. 1 : 6600



Abb. 15. Oktaeder an der Oberfläche eines deformierten, natürlichen Einkristalls. 1 : 4500



Abb. 16. Durch Biegung deformierte Einkristalloberfläche. 1 : 7500

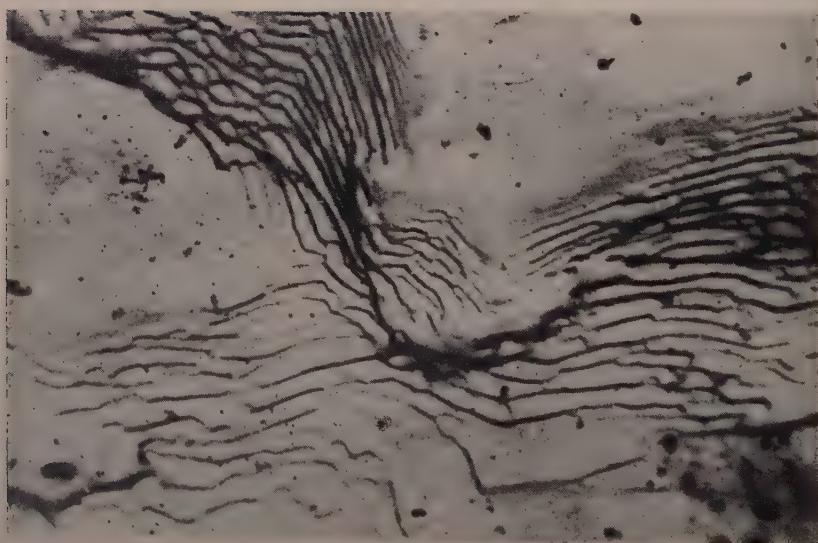


Abb. 17. Durch Biegung deformierte Einkristalloberfläche. 1 : 6800

agen auftreten ; die aus der Schmelze gezüchteten Kristalle enthalten immer mehr innere Fehler als die natürlichen Einkristalle.

Es ist auffallend, dass die rekristallisierten Oberflächen in den Pastillen verhältnismässig geringe Verformungsstruktur aufweisen. Erklärung dieser Sache könnte sein, dass bei den aus Schmelze gezüchteten Kristallen die beim Entfernen der Probe auftretende Volumenänderung notwendigerweise zur Entspannung innerer Spannungen führt. Solche Volumenänderungen kommen bei Rekristallisation nicht zustande und daher wird in der Literatur der Schluss gezogen, dass sich bei der Rekristallisation besser ausgebildete Kristalle bilden können als beim Wachstum aus der Schmelze [7].

Zusammenfassung

1. Die Mikrostruktur natürlicher, synthetischer und rekristallisierter NaCl Proben wurde elektronenmikroskopisch untersucht.
2. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen unterstützen die Ergebnisse Untersuchungen Gyulai's über den Mechanismus des Kristallwachstums.
3. Die Struktur der Kristalle ist von der Entstehungsart der Proben abhängig.
4. Beim Wachstum synthetischer Kristalle bilden sich innere Spannungen, die nicht einmal mit dem Temperiern endgültig ausgetrieben werden können.
5. Der Mechanismus der Hochdruckrekristallisation ist bei jedem Pressdruck und bei jeder Presstemperatur derselbe.
6. Die Struktur der durch Biegung deformierten natürlichen Einkristalle ist ähnlich zu der Struktur der synthetischen Kristalle.
7. Zwischen den beobachteten Strukturen der Kristalle, deren elektrische Leitfähigkeit und spannungsoptische Eigenschaften ähnlich sind, besteht eine Parallele.

Herrn Professor GYULAI sei an dieser Stelle Dank für die Anregung und Unterstützung der Arbeit ausgesprochen. Ebenso danken wir Herrn Museumsdirektor L. TOKODY und dem wissenschaftlichen Mitarbeiter Herrn B. JEGERSZKY für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Ing. G. GOLL danken wir für die Pressform zur Herstellung des $60\,000 \text{ kg/cm}^2$ Druckes. Schliesslich danken wir Herrn Institutsmechaniker K. WALLENTIN für die Herstellung der deren Pressformen.

LITERATUR

1. Z. GYULAI, Z. Krist., **91**, 142, 1935.
2. Z. GYULAI, Z. Phys., **125**, 7, 1948.
3. Z. GYULAI und S. BIELECK, Acta Phys. Hung., **1**, 3, 1952.
4. Z. MORLIN, Acta Phys. Hung., **4**, 3, 1954.
5. J. AMES, T. L. COTWELL und A. M. D. SAMPSON, Trans. Far. Soc., **46**, 938, 1950. — G. PFEFFERKORN, Z. wiss. Mikr., **62**, 109, 1954. — TADETOSHI HIBI und KEIGE YADA, J. Electron microscopy, **2**, 45, 1954.
6. D. SÖNKEN, Z. Naturforschung, **11**, 645, 1956.
7. Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Symposium. 1952. Wiley, New-York, London.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ NaCl

К. АРКОШИ и З. МОРЛИН

Резюме

Авторы исследовали натуральные и синтетические монокристаллы и таблетки NaCl, травленные в спирте. Наблюдаемые фигуры роста подтверждают исследование Дьюлаи, сделанные при помощи светового микроскопа.

BEITRÄGE ZUM MECHANISMUS DES NaCl-KRISTALLWACHSTUMS

Von

B. JESZENSKY

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR DIE BAUINDUSTRIE,
BUDAPEST

(Vorgelegt von I. Kovács. — Eingegangen 14. VIII. 1957)

Der Verfasser berichtet von einigen Spiralwachstumsformen beim NaCl, die auf Kristallflächen befindlich sind. Mit einem Ätzverfahren bekommt er neue Ätzfiguren. Aus diesen Figuren folgert der Verfasser, dass das Wachstum durch Schraubenversetzungen (Spiralwachstum) auch bei dem Kristallwachstum des NaCl von der Schmelze eine bedeutende Rolle spielt.

In dieser Arbeit möchte ich über Beobachtungen berichten, aus denen folgert werden kann, dass die Schraubenversetzungen bei dem Wachstum von NaCl-Kristalle aus der Schmelze eine bedeutende Rolle spielen. Ich unterscheide einerseits die erstarrende Schmelze von NaCl, anderseits ätzte ich Einzellprobestücke. Die Einkristalle wurden aus der Schmelze gezogen. Von ihnen Beobachtungen habe ich viele Photographien gemacht, doch können hier nur einige von ihnen beigelegt werden, obwohl diese Arbeit möglichst viele Darstellungen erwünscht.

Die neuere Theorie des Kristallwachstums wurde von BURTON, CABRERA und FRANK [3] in den Jahren 1947—1952 für die Realkristalle ausgearbeitet. Die Theorie sagt aus, dass die Realkristalle bei Anwesenheit von Schraubenversetzungen wachsen; auf der Oberfläche der Kristalle bilden sich flache Spiralthügel, die aus monomolekularen Treppen bestehen. Die experimentellen Beobachtungen verstärken diese Theorie, da diese Spiralfiguren auf sehr vielen Kristallsorten, die aus dem Dampf oder der Lösung gewachsen sind, zu finden sind. Die Treppenhöhen zeigen einen engen Zusammenhang mit der Größe der Röntgenelementarzellen. In manchen Fällen ist die Treppenhöhe der Größe der Elementarzelle gleich, in anderen Fällen wird das Vielfache derselben erreicht: manchmal können die Treppenhöhen hundertfache sogar tausendfache Steighöhen erreichen. Es kommt vor, dass die Treppenhöhe nur ein Bruchteil der Elementarzelle ist, wie zum Beispiel bei den Polytypen der SiC-Kristalle. Spiralen, deren Treppenhöhe mit der Elementarzellenkante gleich sind, haben einen Burgersvektor, dessen Stärke die Einheit ist.

Diese Spiralthügel kann man bei den verschiedenen natürlichen und künstlichen Kristallen finden. Spiralwachstum wurde bereits auf Beryllium, Graphit, Quarz, Siliciumcarbid, Magnesium, Titan, Kadmiumjodid, Paraffin usw. beachtet. Dieser Mechanismus des Kristallwachstums kommt sowohl bei Ionen-

kristallen wie auch bei homeopolaren oder molekularen Bindungen und auch bei Metallkristallen vor. Bei den synthetischen Kristallen wurde dieser Mechanismus bis jetzt nur bei Kristallen beobachtet, die aus dem Dampf oder der Lösung gewachsen waren sowie auch bei Kristallen, die durch elektrolytische Abscheidung hergestellt worden waren.

Man kann den Mechanismus des Wachstums manchmal auch während des Wachstums beobachten [2]. Der Verfasser hatte Gelegenheit, eine Filmaufnahme zu sehen, die von Prof. R. KAISCHEW (Sofia) in Budapest vorgenommen wurde. Diese Aufnahmen von Prof. KAISCHEW von elektrolytisch abgeschiedenen Silberkristallen zeigen das Spiralwachstum in sehr überzeugender Weise, und diese Methode ist auch zu quantitativen Messungen brauchbar [9].

Die meisten Forscher untersuchten aber die Oberflächen von Kristallen, deren Wachstum schon beendet war. Die Untersuchung von Kristallflächen unmittelbar oder durch Ätzung gibt stets viel Information über den Mechanismus des Kristallwachstums.

1. Untersuchungen mit Schmelzflusskristallen

Der Verfasser stellte synthetische NaCl-Kristalle aus der Schmelze für verschiedene Zwecke her. Er beobachtete, dass sich, wenn die Schmelze



Abb. 1. Blockgrenzen und Spiralhügel. 10-fache Vergrößerung

kühlen beginnt, auf der Oberfläche derselben viereckige kleine Kristalle bilden. Diese kleinen Kristalle vermehren sich sehr schnell und bedecken die ganz

erfläche der Schmelze. Die viereckigen Plättchen wachsen zusammen, wobei sich mehr oder weniger deformieren. Wenn man die erstarrende Oberflächenicht aus dem Tiegel nimmt, bekommt man eine polykristalline Platte, die weitem nicht flach ist, sondern aus vielen unregelmässigen Blöckchen besteht. Die Dicke des Plättchens ist ungefähr ein mm. Man findet auf der unteren te keine Dendriten, und der Kristall wird nicht von dem Schmelzfluss be-



Abb. 2. Spiralhügel gebildet aus Doppelspiralen. 200-fache Vergrösserung

etzt. Auf diesem Kristallplättchen kann man schon mit nacktem Auge kleine spiralhügeln entdecken, die meistens an der Grenze zweier Blöckchen sitzen.

Bild 1 zeigt einen Teil der polykristallinen Platte mit den Blockgrenzen und Spiralhügeln. Solche Hügel finden sich auch auf dem unteren Teil des Platthes. Unter den Spiralhügeln findet man einfache und auch zusammengesetzte Gebilde.

Bild 2 zeigt einen Hügel, der aus zwei entgegengesetzten Spiralen gebildet ist.

Bild 3 stellt einen länglichen Hügel dar, der sich bei der Verfestigung noch deforme, an der linken Seite des Bildes kann man die Gleitlinien sehen.



Abb. 3. Ein länglicher Spiralthügel. 100-fache Vergrösserung



Abb. 4. Feinstruktur der Spiralen und Verformung. 600-fache Vergrösserung

if dem Bild 4 sehen wir in 600-facher Vergrösserung einen Teil des vorherigen igels. Die Feinstruktur und die Verformung ist gut sichtbar.

N. CABRERA [5] erklärt die Ausbildung solcher grossen Spiralen mit hohen eppenhöhen auf folgender Weise :

Zwei Kristallplättchen treffen längs ihrer Kanten zusammen jedoch nicht richtiger Orientation, sondern es bleiben neben den Kanten Aushöhlungen zurück. Diese Aushöhlungen ziehen die in ihrer Umgebung entstehenden ersetzungen. So entsteht eine zylinderförmige Lücke (wie bei einem Wirbel), ren innere Oberflächen schraubenförmig sind. Dieses »Rohr« kann sich nicht sammenschliessen, da es den in der Umgebung ausgebildeten inneren Spannungen das Gleichgewicht hält. FRANK [11] hatte theoretisch gezeigt, dass sich lche grossen Spiralen mit einer Aushöhlung in der Mitte bilden müssen, wenn r Burgersvektor der Schraubenversetzung eine gewisse Stärke übertrifft. R. VERMA [8] hat auf SiC-Kristallen solche Spiralen beobachtet, die in der itte der Spiralhügel eine Aushöhlung zeigten. Man kann manchmal an NaCl- spiralhügeln solche Aushöhlungen bei stärkerer Vergrösserung entdecken.

Wenn wir die an der Oberfläche der Schmelze ausgebildete Kristallplatte sch abkühlen z. B. mit Wasserkühlung, dann wachsen in den Schmelzfluss endrite hinein. Die Äste der Dendriten bestehen aus kleinen Würfeln an deren berflächen manchmal Spiralfiguren beobachtet werden können.

2. Ätzverfahren

In weiteren berichte ich über meine Ätzversuche. Ich beobachtete Ätzfiguren an natürlichen Steinsalzkristallen (aus Wieliczka) und auf den geätzten berflächen von synthetischen Einkristallen, die ich mit der Methode von YROPOULOS selbst hergestellt hatte ; Ausgangsmaterial war synthetisches aCl, hergestellt von der Firma ChinoIn. Das Schmelzgefäß bestand aus Platin.

Für die Ätzversuche spaltete ich kleine Einkristallplatten und Stäbchen b. Nach mehreren Versuchen wählte ich zwei Lösungen für die Ätzung. Beide ösungsmittel waren wässriges Alkohol (86—92%) in den ein wenig Jod oder formaldehid als Beitrag gemischt war.

Die Beobachtungen führte ich mit einem Zeiss-Mikroskop im durch-allenden Licht aus. Die Versuche von DEKEYESER [6] (1952) an NaCl-Kristallen eigten, dass durch thermische Ätzung an den Oberflächen des Einkristalls spiralfiguren sichtbar werden. Ich dachte nun, dass sich solche Spiralfiguren uch bei einem geeigneten Ätzverfahren zeigen müssen. Tatsächlich, bekam ich mit den oben erwähnten Ätzlösungen sehr instruktive Ätzfiguren.

Wenn man den Kristall in eine ungesättigte Lösung bringt, kommt es ur Lösung. Die Lösung ist ein umgekehrter Prozess des Wachstums. Der Prozess es Lösens ist auch richtungsabhängig [4], ebenso wie das Wachstum. Das itzen bedeutet auch einen Lösungsvorgang, aber die verschiedenen Lösungs-

mittel lösen in verschiedener Weise. Die Ätzfiguren sind kleine Hügel oder Gräben an den Kristalloberflächen. Die Form, Dichte und Orientation dieser Ätzgräbchen verraten sehr viel über den inneren Aufbau der Kristalle.

Es ist wohlbekannt, dass die Lösung die Kristalloberfläche nicht gleichmäßig angreift, sondern dass gewisse Punkte und Richtungen bevorzugt werden. Aus der Anordnung der Ätzfiguren kann man auf die Symmetrie der Kristallflächen folgern. Es ist zu beobachten, dass die Ätzung in gewissen isoliert

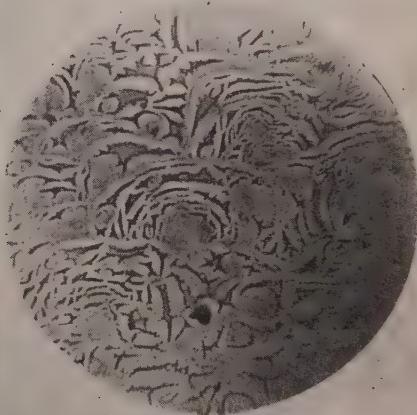


Abb. 5. Beginn der Ätzung. 200-fache Vergrösserung, Ätzdauer 10 Minuten

Punkten beginnt, in denen die Oberfläche schon einen groben Fehler z. B. einen Riss oder eine Verunreinigung hat. FRANK und seine Mitarbeiter zeigten, dass die Versetzungen mit ihren oberflächlichen Treppen eine bedeutende Rolle spielen. Der Durchstosspunkt einer Schraubenversetzung auf der Kristalloberfläche ist der Mittelpunkt eines Spiralhügels. Ist das Wachsen im Gange, so ziehen die Linienspannungen die Krümmungen der Versetzung zusammen und halten dieselben von den spitzen Ecken fern, und auf der Kristallfläche arbeitet nun eine einzige Versetzung als Wachstumszentrum. Dieselbe Linienspannung hält die Krümmungen der Spirale während des Lösens bei den zurückgesetzten Kanten zurück, so dass eine einzige Versetzung bei der Ausbildung eines Ätzgräbchens drei oder vier Oberflächen zustande bringen kann.

Das Ätzen muss sich relativ schnell abspielen, aber nicht zu schnell, wenn dann das ganze Kristallgitter zerstört wird.

Ich ätzte frisch gespaltete Probestücke in wässrigem Alkohol (92%).
em Alkohol gab ich ein wenig Jod hinzu, bis die Lösung hellbraun wurde.
ach 10—15 Minuten hob ich das Probestück heraus. An jenen Oberflächen
es Stückes, die mit dem Gefäße in Berührung kamen, fand ich vielversprechende
tzfiguren.

Bild 5 zeigt diese geätzten Oberflächen (100) des Einkristalls.

Während der Versuche veränderte ich den Wasserinhalt der Lösung und

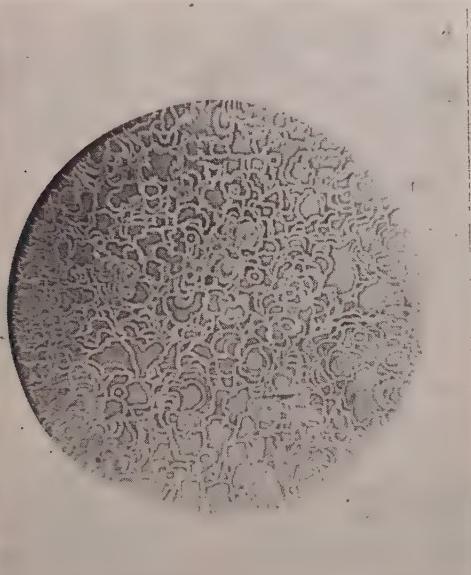


Abb. 6. Tiefe Ätzung. 200-fache Vergrößerung, Ätzdauer 10 M

benützte verschiedene Jodbeiträge. Wenn zuviel Jod vorhanden war, bekam ich grobe, kreisförmige Ätzgräbchen. Bild 6 zeigt einen solchen Zustand.

Im allgemeinen zeigten jene Oberflächen des Probestückes, die das Gefäß nicht berührten, ein größeres Ätzbild. Nach vielem Probieren erreichte ich, dass eine gewisse Alkohol-Wasser-Jodmischung immer dieselben typischen Ätzbilder zum Vorschein brachte. Bild 7 stellt ein Ätzen mit 25 Minuten Ätzdauer dar.

Beim Ätzen beginnt die Ablösung immer beim Rand und dringt später zu den inneren Oberflächenteilen vor. Anfänglich teilt sich die Oberfläche in groben Zügen, nach 20—30 Minuten Ätzdauer kommen die feineren Teile zum Vorschein. Die Ätzung darf nicht unterbrochen und erst später fortgesetzt werden, weil dann keine brauchbaren Ätzfiguren zustande kommen.

Bei Kristallen, die längere Zeit in der freien Luft waren, bekommt man keine dem Bild 3 ähnlichen Ätzfiguren. Ebenso geben polierte Kristallflächen

mit den Indices (100), (110) und (111) keine ähnlichen Ätzfiguren, sondern nur grobe Ätzkrater.

Diese Ätzfiguren kommen nicht durch Kristallisation zustande. Aus der Lösung herausgenommene Kristalle wurden mit einem Löschenpapier abgetrocknet. Nach dem Abtrocknen waren an der Oberfläche keine Kristallite zu finden.

In anders verdünntem Alkohol bekommt man keine solche feine Ätzstruktur. Wenn aber ein wenig Formaldehyd als Beitrag (4—5%) zum Alkohol gegeben wird, so bilden sich ebenso feine Gebilde wie bei Jodbeimengungen.



Abb. 7. 240-fache Vergrösserung, Ätzdauer 25 M

Bild 7 stellt eine mit vier Lamellen bedeckte Kristalloberfläche dar. Die Spaltlamellen sind mit Spiralfiguren dicht bedeckt. Die meisten Spiralen machen nur ein paar Krümmungen und verbinden sich dann miteinander dabei mehr oder minder komplizierte Figuren ergebend.

Wie hängen diese Ätzbilder mit der Kristallstruktur zusammen? Wenn wir eine frisch gespaltete Kristallfläche beobachten, so sehen wir feine Äderungen darauf. Die Spaltfläche ist eigentlich eine treppenförmige Fläche. Die Kanten dieser Treppen und die sich darauf befindlichen Aus- und Einbuchtungen spielen bei dem Wachstum eine wichtige Rolle [2].



Abb. 8. Spaltfläche mit Lamellenstruktur. 500-fache Vergrösserung, Ätzdauer 30 M

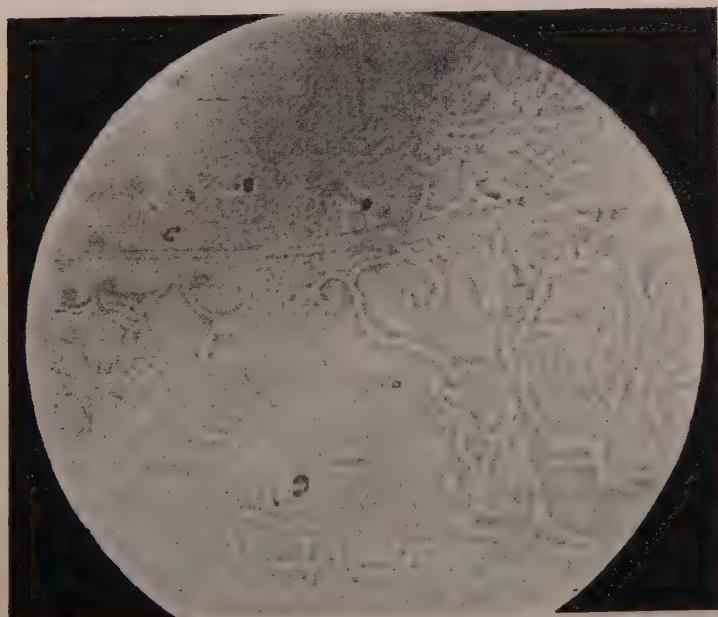


Abb. 9. Kreisförmige und viereckige Spiralen. 500-fache Vergrösserung, Ätzdauer 30 M

Auf dem Bild 8 sehen wir, dass die Spaltlamelle aus kleineren Blöckchen besteht, die sich wie Dachschindeln überdecken. Man könnte meinen, dass untereinander liegende Blöckchen so aussehen. Auf den sich deckenden Blöckchen sind einfache sowie komplizierte Spiralfiguren. Die Treppenhöhe kann man mit dem Mikroskop nicht wahrnehmen, aber die Unschärfe des Bildes zeigt, dass die Lamellen nicht in einer und derselben Ebene liegen.

Bild 9 ist weniger überfüllt. Auf diesem sehen wir viereckige Spirale mit gekrümmten Ecken, die manchmal beinahe kreisförmig sind. Die Kreise



Abb. 10. Doppelschraube. 240-fache Vergrößerung, Ätzdauer 20 M

oder Polygonform der Spiralen ist mit der Orientationsabhängigkeit des Wachstums verknüpft. Die Orientierung der viereckigen Spiralen stimmt immer mit der Orientierung der Kristallflächen überein.

Einige Ätzbilder zeigen eine vollständige Mosaikstruktur. Man hat den Eindruck, als ob man kleine Zellen sähe, in denen die Spiralen wie Spiralfedern sitzen. Eine Zelle ist quadratisch, die andere ist länglich, die meisten sind ein wenig verformt und liegen nicht im richtiger Orientierung. In den länglicheren und verformten Zellen sitzen Spiralkombinationen. Die Grösse der Mosaikteilchen liegt zwischen 1 und 60 Mikron.

In dem Buche von A. R. VERMA [8], »Crystal Growth and Dislocations« sehen wir viele schöne Abbildungen von Wachstumsspiralen der SiC-Kristalle.

e aus Dampf gewachsen sind. Meine Ätzfiguren die ich an geätzten NaCl-
oberflächen bekommen hatte, sind diesen Figuren sehr ähnlich. A. R. WERMA
skutiert die einzelnen Schraubenfiguren und bespricht sehr viel Bilder. Der
Inhalt meines Berichtes ist beschränkt, aber auf den beigelegten Aufnahmen
können wir verschiedenerlei Kombinationen finden, die z. B. auch bei SiC be-
obachtbar sind. Auf Bild 10 kann man eine Doppelschraube sehen, die dann
besteht, wenn zwei gleichsinnige Schraubenversetzungen nicht zu weit von-
einander sind. Die Spiralkrümmungen laufen parallel miteinander.



Abb. 11. 500-fache Vergrösserung, Ätzdauer 30 M

Auf Bild 9 können wir in der Mitte des Bildes vier Spiralen sehen, die
miteinander kombiniert sind. Zwei entgegengesetzte Spiralen wirken so auf-
einander, dass sich geschlossene Krümmungen bilden.

Bild 11 zeigt zwei schön ausgebildete, sich schneidende Spiralen. Auf der
echten Spirale sehen wir noch weitere Kombinationen. Der Durchmesser der
Spirale ist caa 100 Mikron. Solch grosse Spiralen sind nur sehr selten zu beobach-
ten. Die meisten Spiralen haben einen Durchmesser von 1 bis 50 Mikron.

In diesen Versuchen ätzte ich auch natürliche Steinsalzeinkristalle. Das
Steinsalz stammte aus Wieliczka (Polen). Im Allgemeinen war eine längere
Ätzdauer nötig, um gut aufgelöste Ätzbilder ähnlich denen beim synthetischen
NaCl zu bekommen. Gemäss der Aufnahme 12 finden wir nur kleine Spiralen,
die nur 1—2 Krümmungen aufweisen. In den Mosaikteilchen zeigen sich sehr

komplizierte Spiralkombinationen. Der Durchmesser der Körnchen beträgt 10–20 Mikron. Manchmal kommt es vor, dass sich einige Pyramiden ausbilden, die jedoch in einer späteren Phase des Ätzens wieder aufgelöst werden. An der Spitze der Pyramiden sehen wir einen flachen Teil dort, wo die Lösung angreift. Manchmal haben diese Pyramiden sehr gut ausgebildete, spiegelnde Flächen mit scharfen Kanten und man kann keine Spuren des Ätzens finden.

Ich habe auch aus der Lösung gewachsene Kristalle untersucht. Auf den Oberflächen der aus der Lösung herausgenommenen Kristalle sind die



Abb. 12. Natürliches Steinsalz, Ätzdauer
40 M, 500-fache Vergrösserung

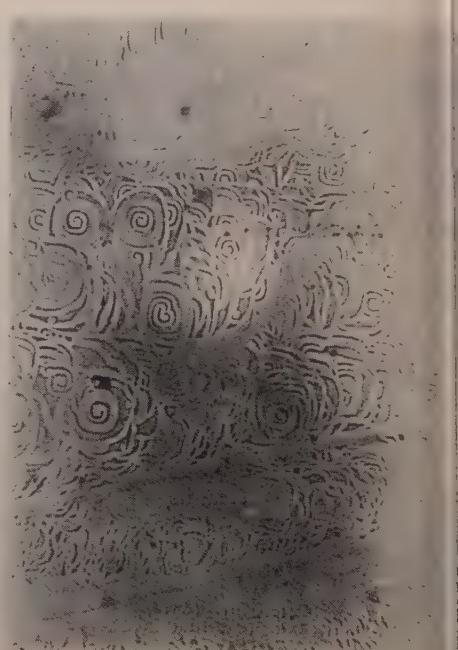


Abb. 13. Spiralkomplex auf einer Blockgrenze
240-fache Vergrösserung, Ätzdauer 25 M

Wachstumsfronten manchmal gut beobachtbar. Diese Fronten sind grobe, gekrümmte Linien, wie dies auf Bild 8 zu sehen ist. Feinere Linien oder spiralförmige Formen sind nicht zu finden. Später, wenn die Lösung auf der Oberfläche der Kristalle konzentrierter wird, und das Wasser verdampft, werden jene groben Krümmungen spitzig. Es ist möglich, dass bei grösserer Übersättigung ein anderer Wachstumsmechanismus [10] in Kraft tritt, jedoch erhalten wir bei Ätzung einer frisch gespaltenen Kristallfläche nach kurzer Ätzdauer den vorigen ähnlichen Ätzbilder.

Bild 13 ist deshalb interessant, weil dort eine Reihe von Spiralarmen neben einer schieflaufenden Linie in der Mitte des Bildes beobachtbar ist. Diese Linie

vielleicht eine Korngrenze mit gleichsinnigen Spiralen. Das Probestück ist ein synthetischer Kristall [8].

Diskussion

Nach mikroskopischen Beobachtungen bilden sich aus schnell erstarrender Schmelze von NaCl Spiralhügel, die an den Korngrenzen sichtbar werden. Die Versuche, die ich an Steinsalz und an synthetischen NaCl Kristallen gemacht habe wurden wegen der Vermutung unternommen, dass bei der Kristallisation in NaCl die Schraubenversetzungen eine wichtige Rolle spielen. Die schönsten Bilder stammen doch von den aus der Schmelze gewachsenen Kristallen. Hier standen überhaupt keine Erfahrungen zur Verfügung, ob das Spiralwachstum bei aus der Schmelze gewachsenen Kristallen eine Rolle spielt [7].

Die Ätzfiguren sind den thermisch erzeugten Ätzfiguren bei NaCl zwar sehr ähnlich, jedoch erhielt ich mit meinem Ätzverfahren gerade solche Bilder wie andere Forscher bei verschiedenen Kristallsorten, wie z. B. SiC, CdJ₂, Paraffin usw., obwohl unter diesen Kristallen sowohl aus der Lösung wie aus dem Dampf gewachsene waren.

* * *

Die Versuche wurden im Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität für die Bauindustrie in Budapest durchgeführt. Für die Hilfe und Ratschläge vdn Herrn Assistenten Z. MORLIN bin ich zu grossen Dank verpflichtet. Die Aufnahmen verdanke ich Herrn E. LEVIUS und Frau

CSEH-SZOMBATHY. Dank gebührt auch der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung meiner Forschung.

LITERATUR

- W. K. BURTON und CABRERA, Disc. Faraday Soc., **5**, 1949; Bristol.
- C. W. BUNN und H. EMMETT, Disc. Faraday Soc., **5**, 1949; Bristol.
- F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc., **5**, 1949; Bristol.
- P. H. EGLI, Disc. Faraday Soc., **5**, 1949; Bristol.
- Structure and Properties of Solid Surfaces, Berichte aus der Tagung in Wiskonsin, 1952.
- Defects in Crystalline Solids, Berichte aus der Tagung in Bristol, 1954.
- W. T. READ, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Co., New-York, 1953.
- A. R. VERMA, Crystal Growth and Dislocations, Butterworth, London, 1953.
- R. KAISEW, Magyar Fizikai Folyóirat, **II**, 407, 1954.
- Z. GYULAI, Act. Phys. Hung., **5**, 425, 1956.
- F. C. FRANK, Act. Cryst., **4**, 497,

К МЕХАНИЗМУ РОСТА КРИСТАЛЛОВ *NaCl*

B. ЕСЕНСКИ

Р е з ю м е

Автор сообщает о некоторых спиральных формах роста кристаллов *NaCl*, которые находятся на поверхности кристалла. При помощи метода травления получает новые фигуры травления. Из этих фигур автор делает вывод, что рост путем спиральной дислокации (спиральный рост) играет важную роль и в случае роста кристалла из расплава.

ZUR PARALLELMESSUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT VON ADDITIV VERFÄRBEN UND UNVERFÄRBEN ALKALIHALOGENIDKRISTALLEN

Von

P. TOMKA

TITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR DIE BAUINDUSTRIE,
BUDAPEST

(Vorgelegt von I. Kovács. — Eingegangen 17. VIII. 1957)

Entfärbte Alkalihalogenidkristalle, deren Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit zusammen mit den unverfärbten Vergleichsstücken gemessen wurde, zeigen eine kleinere zifische elektrische Leitfähigkeit und eine kleinere Abweichung vom Ohmschen Gesetz als unverfärbten Kristalle. Es wurde festgestellt, dass es zwei Effekte gibt: a) bei den entblten Kristallen ist die elektrolytische Leitfähigkeit durch die während der Verfärbung entndenen komplexen Zentren tief heruntergedrückt; b) in den Kristallen bilden sich durch grössten Leitfähigkeitsströme Farbzentren (F-Zentren), und diese verursachen einen elektrochischen Anteil der Leitfähigkeit. Der tiefer Grund für diese Erscheinungen ist in den Verunigungen der Kristalle und in mit diesen Verunreinigungen zusammenhängenden Fehlordungsverhältnissen zu suchen. Es wird auf die Ähnlichkeit der obenwähnten Verminderung elektrolytischen Leitfähigkeit der Alkalihalogenidkristalle und der negativen photoelektrien Wirkung in der Störleitung von Silberhalogenidkristallen hingewiesen.

1. Einleitung

Die elektrische Ionenleitfähigkeit von Alkalihalogenidkristallen wird durch die Wanderung von Ionenleerstellen bewerkstelligt (SCHOTTKYSCHE Schordnung [1]). Die Konzentration der positiven und negativen Ionenleerstellen wird durch die Störstellen-Gleichgewichtsbedingung $x_p \cdot x_n = f(T)$ bestimmt, die besagt, dass bei gegebener Temperatur das Produkt aus der Konzentration der Kationenleerstellen (x_p) und der Konzentration der Anionenleerstellen (x_n) konstant ist. Anderseits ist die Entstehung der Farbzentren (-Zentren) in diesen Kristallen folgende: die negativen Ionenleerstellen (im NaCl die Chlorleerstellen) fangen als Elektronenfallen ein Elektron ein, und dieses Elektron bildet zusammen mit den es umgebenden 6 Alkaliionen das Zentrum [2].

Die Einwanderung der Elektronen bei der additiven Verfärbung kann mittels zweier Verfahren stattfinden: a) Der Kristall wird bei einer höheren Temperatur (500—600° C) im Alkalidampf erhitzt und dann abgeschreckt. b) An den Kristall wird zwischen einer flachen Anode und spitzen Kathode (aus beliebigem Metall) oder mit einer flachen Kathode aus elektropositivem Metall bei ca. hundert °C bei konstanter Temperatur ein elektrisches Feld angelegt, durch wird der Kristall mit Farbzentren erfüllt. Die Farbzentren dringen olkenartig von der Kathode in den Kristall hinein. Indessen vergrössert sich

der elektrische Strom fortwährend, da jetzt dem Ionenstrom des Kristalls auf ein Elektronenstrom hinzugefügt wird. Kurz gesagt: der Kristall wird zum Halbleiter (gemischter Leiter). Wenn wir jetzt die Richtung der elektrischen Feldstärke verändern, sinkt der Strom rasch, die Farbzentrrenwolke zieht sich in einer scharfen Hinterfront zur Kathode zurück. Wenn die Farbzentrrenwolke aus der Kathode herausgetreten ist, wird der ganze Kristall klar und bekommt dieselbe Leitfähigkeit wie vor der Verfärbung [3]. Man kann diesen Prozess beliebig oft wiederholen. Man muss auch in diesem Fall abschrecken, damit nur atomare Farbzentrren entstehen.

Man kann natürlich einen additiv verfärbten Kristall auch zwischen zwei üblichen flachen Messelektroden bei einer höheren Temperatur im elektrischen Felde entfärbten. Bei noch höheren Temperaturen kann sich der Kristall nach gewisser Zeit auch ohne elektrisches Feld entfärbten.

Gemäss den vorher Gesagten besteht zwischen der Ionenleitfähigkeit (SCHOTTKYsche Fehlordnung) und den Farbzentrren ein enger Zusammenhang. Deshalb kann die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von verfärbten und entfärbten Kristallen zu wichtigen Erkenntnissen über die Ionen-, und Elektronenleitfähigkeit der Kristalle führen. Es wäre wünschenswert, dass artige Untersuchungen stets mit optischen Absorptions- und lichtelektrischen Messungen zu ergänzen.

Die elektrische Leitfähigkeit von additiv verfärbten und entfärbten KCl- und KBr-Einkristallen wurde zuerst von Z. GYULAI [4] untersucht. Kamen immer zwei Kristallstücke zur Untersuchung: ein verfärbter und ein nicht verfärbter Kristall (Vergleichsstück). Beide Exemplare stammten aus derselben Schmelze. Das Vergleichsstück wurde bei der Verfärbung mitgeheizt, um die gleiche Wärmebehandlung mitzumachen. Die wichtigsten Ergebnisse waren folgende:

a) die Leitfähigkeit der verfärbten Kristalle ist bei tieferen Temperaturen grösser als die der nichtverfärbten, der Leistungsstrom enthält also einen Elektronenanteil. Der Strom fällt bei konstanter Temperatur mit der Zeit und strebt einem Grenzwert. Das Ohmsche Gesetz gilt nicht: bei grösseren Spannungen ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit grösser. Hier tritt eine recht überraschende Erscheinung ein: bei geeigneter Temperatur sinkt die Leitfähigkeit des noch recht farbigen Kristalls unter die Leitfähigkeit des Vergleichskristalls [3].

b) Wegen des fortwährenden Sinkens des Stromes kann man die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit nur nach der Entfärbung messen. Nach der Entfärbung ändert sich die spezifische Leitfähigkeit gemäss der van't Hoff'schen Formel, aber die Leitfähigkeitswerte sind bedeutend kleiner als die des Vergleichstückes und die Aktivationsenergie ist bedeutend grösser, d. h. die Leitfähigkeit fällt mit der Temperatur rascher als die des Vergleichstückes. Bei niedrigen Temperaturen ist die spezifische Leitfähigkeit in den entfärbten Kristallen um 1–2 Zehnerpotenzen kleiner als in den Vergleichsstücken.

c) Das Ohmsche Gesetz ist in den entfärbten Kristallen wiederum gültig. In diesem Punkt wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass in den nichtverfärbten Kristallen das Ohmsche Gesetz Gültigkeit hat.

Spätere Untersuchungen [6] aber haben klargestellt, dass in den entfärbten KCl- und KBr-Kristallen das Ohmsche Gesetz nur bei den Entfärbungstemperaturen (400—500°C) Gültigkeit hat, doch sind bei tieferen Temperaturen Abweichungen zu beobachten, die beim Sinken der Temperatur zunehmen. Bei dieser Untersuchung kamen nur entfärbte Kristalle zur Verwendung und es hier wurde vorausgesetzt, dass bei der Ionenleitung des unverfärbten Kristalls das Ohmsche Gesetz Gültigkeit hat. Es wurde auch festgestellt, dass die Abweichung vom Ohmschen Gesetz in Zusammenhang mit den Aktivationsenergien steht: sie ist um so grösser, je grösser die Aktivationsenergie der Kristall ist. t'Hoffsche Formel: $K = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$ (K = spezifische elektrische Leitfähigkeit, T = absolute Temperatur, B = Aktivationsenergie, und A = sogenannte »Mengekonstante«). Ferner zeigen einzelne Kristalle die Tendenz, dass bei Lagerung oder Temperaturbehandlung der Leitfähigkeit des nichtverfärbten Kristalls zu nähern, d. h. die spezifische Leitfähigkeit steigt und die Aktivationsenergie verkleinert sich.

Bei den beschriebenen Messungen wurde ein Stück KBr — Schmelzflusskristall (in der Arbeit [4a] durch III bezeichnet) untersucht, das die oben erwähnte Veränderung der Leitfähigkeit, d. h. eine Erniedrigung der Leitfähigkeitswerte nach der Entfärbung zusammen mit vergrösserer Aktivationsenergie, kaum oder gar nicht zeigte, obwohl es sehr stark verfärbt war. Dieser Kristall war ein Geschenk von Herrn Professor POHL und wurde als recht rein bezeichnet. Daher war es fragwürdig, ob diese merkwürdige Erniedrigung der Leitfähigkeit allein von der Verfärbung und der Entfärbung des Kristalls verursacht wurde. Ich bemerke schon hier ausdrücklich, dass wir bei den Messungen der Abweichung vom Ohmschen Gesetz eine viel grössere elektrische Feldstärke angewandt haben als Z. GYULAI in der Arbeit [4]. Nämlich Z. GYULAI [4] hat bei den KCl-Messungen eine Spannung bis 250 Volt benutzt, bei uns war die grösste Spannung dagegen etwa 600 Volt. Außerdem hatten die Kristalle von Z. GYULAI eine grössere Elektrodenentfernung als bei uns.

Nachdem der Verfasser in einer grösseren Arbeit [7] über die Leitfähigkeit von unverfärbten NaCl-, KBr-, KCl-Schmelzflusskristalle sowie des natürlichen Einsalz- und Sylvinkristalles — ebenfalls bei grösseren Feldstärken — als Funktion der Temperatur, zu dem Ergebnis gelangte, dass in der Leitfähigkeit von NaCl-, KBr-, und KCl-Schmelzflusskristallen die Abweichung vom Ohmschen Gesetz ebenfalls auftritt, und zwar mit sinkender Temperatur in wachsendem Mass, wurde es klar, dass in diesen Leitungserscheinungen die Verunreinigungen (z. B. mehrwertige Kationen) eine grosse Rolle spielen.

2. Die Messungen

Es schien notwendig, die elektrische Leitfähigkeit und die Abweichung vom Ohmschen Gesetz der verfärbten und unverfärbten Kristalle bei grösseren Feldstärken nochmals zu messen. Deshalb habe ich die Messungen von GYULAI in NaCl-, KBr- und KCl-Schmelzflusskristallen wiederholt. D. h. ich habe Parallelmessungen mit verfärbten und unverfärbten Kristallen (Vergleichsstücke) mit gleichen Elektrodenentfernungen und mit Spannungen bis 600 V durchgeführt. Die Messmethode ist aus den Arbeiten [4, 6, 7] gut bekannt. Stromspannungsmethode mit Gleichstrom, die graphitierten Kristalle waren zwischen Pt-Elektroden.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wurde bei fallender Temperatur gemessen. Die verfärbten Kristalle wurden zum Teil in einem anderen elektrischen Ofen mit einer höheren Temperatur entfärbt, zum Teil wurden sie aber als verfärbte Exemplare im Messofen bei einer höheren Temperatur ($400-500^{\circ}\text{C}$) gehalten, bis die Entfärbung eintrat, und dann folgte mit sinkender Temperatur die Messung der Temperaturgeraden. Zugleich wurde bei verschiedenen Spannungen (20 V—600 V) auch die Abweichung vom Ohmschen Gesetz untersucht. Die Abmessungen der Kristalle waren: Querschnitt im Mittel 4×5 mm, und die Elektrodenentfernung war bei allen Kristallen die gleiche: 2,2 mm. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wurde mit derjenigen Spannung berechnet, für welche das Ohmsche Gesetz noch Gültigkeit hatte. Sämtliche Kristalle wurden aus der Schmelze gezüchtet. Der elektrische Messofen war mit einem Fenster versehen, und die Messung wurde erst begonnen, nachdem der verfärbte Kristall sich vollkommen entfärbte.

Die Messergebnisse sind in Fig. 1 und Fig. 2 zusammengestellt. In Fig. 1 wurde der NaCl-Kristall Nr. 147 (Ausgangsmaterial NaCl »purissimum«) nach der Methode b) mit einer spitzen Kathode verfärbt und auch entfärbt. Und zwar wurde die Farbzentrenwolke mehrfach zur Anode und rückwärts zur Kathode getrieben. Der KCl-Kristall Nr. 169 wurde mit Alkalidampf verfärbt und kam in verfärbtem Zustand in den Messofen. Der KCl-Kristall Nr. 119 wurde mit spitzer Kathode verfärbt und entfärbt. Der KBr-Kristall Nr. 117 in Fig. 2 wurde mit spitzer Kathode verfärbt und dann abgeschreckt und kam in verfärbtem Zustand in den Messofen. Der KBr-Kristall Nr. 175 wurde mit Alkalidampf verfärbt und dann in einem anderen elektrischen Ofen entfärbt.

Die Leitfähigkeit der entfärbten Kristalle ist kleiner als die der Vergleichskristalle. Die KCl-Kristalle Nr. 130—129 bilden eine Ausnahme, die Leitfähigkeit des entfärbten Kristalls Nr. 130 ist nähmlich bei höheren Temperaturen etwas kleiner, bei niedrigeren Temperaturen etwas grösser als die des Vergleichskristalls. Ein sehr merkwürdiges Ergebnis war, dass in allen Kristallpaaren die Abweichung vom Ohmschen Gesetz in den Vergleichskristallen grösser

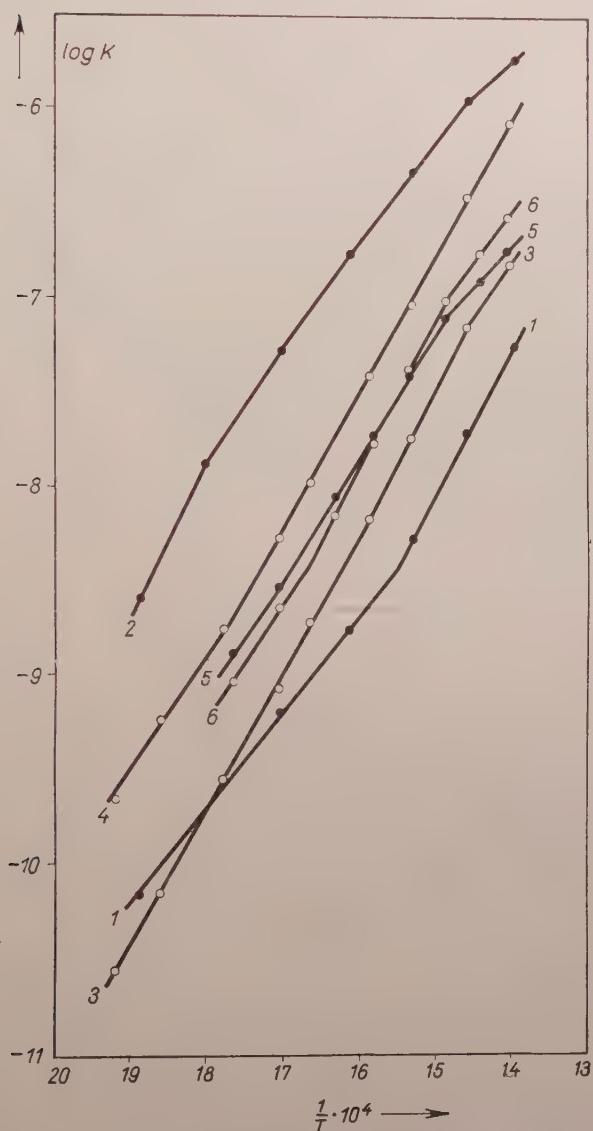


Fig. 1. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von NaCl-KCl-Schmelzflusskristallen. Die Kristallpaare sind: a) Nr. 147—148, b) Nr. 169—170, c) Nr. 129—130

NaCl-Kristalle: 1. Nr. 147; 2. Nr. 148

KCl-Kristalle: 3. Nr. 169; 4. Nr. 170; 5. Nr. 130; 6. Nr. 129

Entfärzte Kristalle: Kurven 1, 3, 5

Unverfärbte Kristalle: Kurven 2, 4, 6

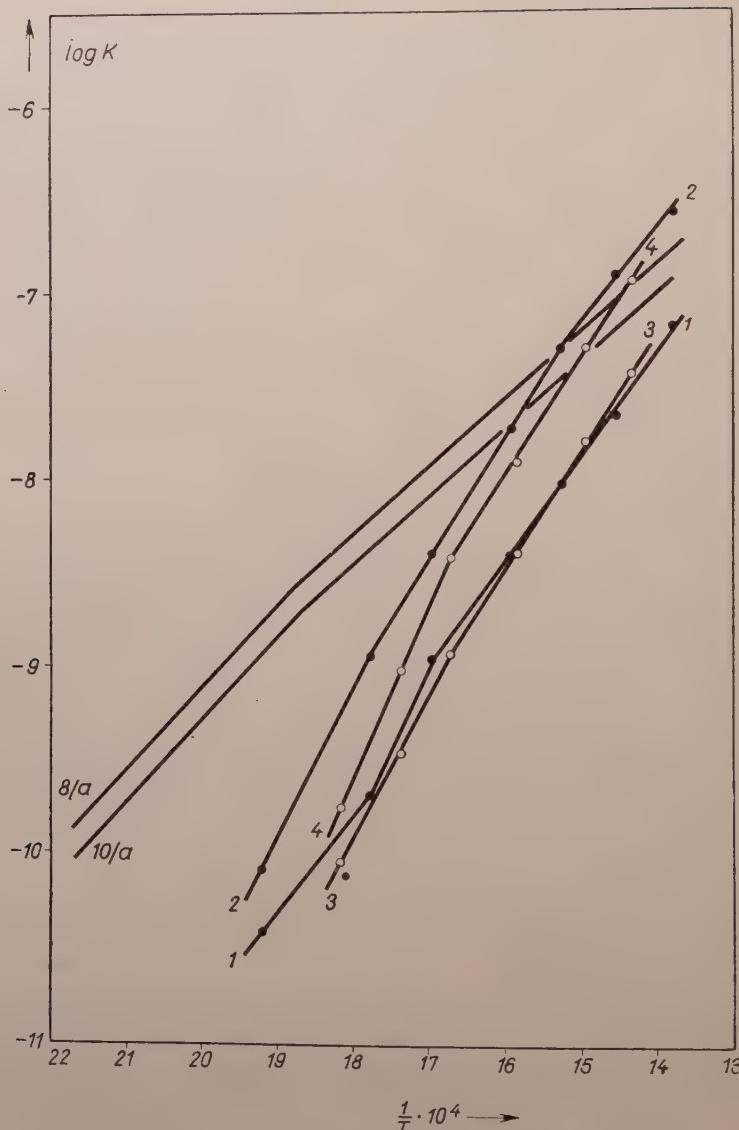


Fig. 2. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von KBr-Schmelzflusskristallen. Die Kristallpaare sind: a) Nr. 175—176; b) Nr. 127—128
 1. Nr. 175, 2. Nr. 176, 3. Nr. 127, 4. Nr. 128
 Entfärbte Kristalle: Kurven 1, 3
 Unverfärbte Kristalle: Kurven 2, 4
 Die Temperaturgeraden $8/a$ und $10/a$ sind die Temperaturabhängigkeit der spez. elektrischen Leitfähigkeit von unverfärbten KBr-Schmelzflusskristallen, sie stammen aus derselben Schmelze wie 1. Nr. 175 und 2. Nr. 176, bei den Messungen wurde aber eine viel kleinere Feldstärke verwendet als bei Nr. 175 und 176

ar. Also gerade umgekehrt, als man es erwartet hätte. Dies wird in Tabelle 1 transchaulicht. Als Mass der Abweichung vom Ohmschen Gesetz nehmen wir das Verhältnis der bei 320 und 20 Volt gemessenen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten. Ausserdem sieht man in den Figuren, dass die Temperatur-

Tabelle 1

Die Abweichung vom Ohmschen Gesetz an entfärbten und unverfärbten Alkalihalogenidkristallen bei verschiedener Temperatur. Schmelzflusskristalle. Additive Verfärbung. Entfärbte Kristalle : Nr. 147, 169, 130, 175, 127. Unverfärbte Vergleichskristalle : 148, 170, 129, 176, 128. (T ist die absolute Temperatur)

Kristall	Temperatur Kristallnummer	Die Abweichung vom Ohmschen Gesetz K_{320}/K_{20} bei verschiedenen Temperaturen							
		$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	13,97	14,58	15,3	16,13	17,03	18,02	18,88
NaCl	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	443	413	381	347	314	282	257	
	147		1,04	1,03	1,04	1,05	1,09	1,07	1,04
	148		1,04	1,05	1,10	1,21	1,36	1,48	1,47
	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	440	412	380	357	327	314	290	265
KCl	169		1,06	1,12	1,28	1,35	1,43	1,41	1,53
	170		0,95	1,21	1,78	2,46	3,48	4,25	5,62
	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	439	420	399	379	359	340	314	294
	130		1,03	1,02	1,03	1,10	1,20	1,40	1,75
KBr	129		1,02	1,04	1,09	1,36	1,66	2,26	3,06
	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	453	415	382	356	317	290	248	
	175		1,—	1,—	0,98	1,—	1,—	0,99	1,04
	176		1,01	1,—	1,11	1,3	1,89	2,7	7,15
	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	425	396	359	326	303	278		
	127		1,02	1,—	1,12	1,2	1,29	1,44	
	128		1,03	1,17	1,52	1,64	2,59	4,75	

eraden aus mehreren Teilstücken bestehen und die Neigung der Teilstücke (also die Aktivationsenergie) für den entfärbten Kristall einmal grösser und einmal kleiner ist als die Neigung für den Vergleichskristall.

Die KBr-Kristalle Nr. 175—176 in Fig. 2 stammen aus derselben Schmelze, die in der Arbeit von Z. GYULAI mit Nummer I bezeichnet war [4a]. Zum Vergleich des Verhaltens dieser Kristalle habe ich in dieser Figur diejenigen zwei

Temperaturgeraden eingezeichnet, die bei GYULAI die der Vergleichsstücke waren. Diese Kristalle waren in der alten Arbeit Nr. 10a und 8a. Die Temperaturgeraden der Vergleichskristalle lagen also dort viel höher als jetzt. Sonst fällt der entfärbte Kristall Nr. 175 ungefähr mit dem alten entfärbten Kristall (der alten Arbeit 7a) zusammen.

Der Verfasser folgerte in seiner Arbeit [7], dass in den verunreinigten Alkalihalogenid-Schmelzflusskristallen bei höheren Spannungen auch Elektronen an der elektrischen Dunkelleitung teilnehmen, und zwar mit sinkender Temperatur in wachsendem Mass. In dieser Beziehung erwies sich die Abweichung vom Ohmschen Gesetz als ein gutes Hilfsmittel um nachzuweisen, ob in der elektrischen Leitung von ionenleitenden Alkalihalogenidkristallen neben dem Ionenanteil auch ein Elektronenanteil vorhanden ist.

3. Diskussion

a) Erklärung der Messergebnisse

Es sei nochmals erwähnt, dass in der alten Arbeit von Z. GYULAI [4a] die elektrische Feldstärke viel kleiner war als in den späteren Arbeiten [6, 7]. So wurden die Leitfähigkeiten der alten KBr-Kristalle (also Nr. 10a, Nr. 8a und Nr. 7a in der alten Arbeit [4a]) nur bei einer einzigen Spannung (123 Volt) gemessen. Die Abweichung vom Ohmschen Gesetz wurde damals nicht untersucht, da ja damals die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes auch in den entfärbten Kristallen vorausgesetzt wurde. Die Elektrodenentfernungen waren damals im Mittel 2,5 mm. Bei den jetzigen Messungen — wie wir gesehen haben — haben die Kristalle eine Elektrodenentfernung von 2,2 mm und der Strom wurde bei jeder Temperatur bei sieben verschiedenen Spannungen von 20 Volt bis 600 Volt gemessen. Jetzt flossen also durch die Kristalle viel grössere elektrische Ströme als damals.

Es sieht so aus, als gebe es zwei Effekte : a) Durch die Verfärbung nimmt — bei einer Vergrösserung der Aktivationsenergie — die elektrische Leitfähigkeit ab. Man kann sagen dass durch die Verfärbung und Entfärbung sich im Kristall verschiedene Zentrenassoziate, Kolloidzentren, Leerstellenassoziate, usw. bilden und daher vermindert sich die Konzentration der Natriumionenleerstellen, was gleichbedeutend mit der Verminderung der elektrolytischen Leitfähigkeit ist ; b) der zweite Effekt besagt, dass ein genügend grosser elektrischer Strom (vielleicht bei genügend hoher Temperatur) die elektrolytische Leitfähigkeit auch vermindert, und zwar mit sinkender Temperatur in starkerem Mass (und daher vergrössert sich die Aktivationsenergie), dieser Effekt ist aber mit einer bedeutenden Vergrösserung des Elektronenanteils verbunden. Kurz gesagt : bei unseren jetzigen Messungen fliessen bei höheren Spannungen im Strom auch Elektronen. Also eine genügend grosse Feldstärke kann den

Kristall »sensibilisieren«. Zu dem Punkt *a)* bemerken wir das Folgende: In den drei vorigen Arbeiten [4a, 6, 7] haben wir bei den entfärbten Kristallenets nur von U-Zentren gesprochen. Die Bildung von U-Zentren ist nicht an e Anwesenheit mehrwertiger Verunreinigungsionen geknüpft. Aber nach der ueren experimentellen und theoretischen Untersuchungen spielen neben den -Zentren auch solche Zentren, die durch Anlagerung von Elektronen an ehrwertige Ionen unter Mitwirkung von Leerstellen entstehen, eine grosse olle. Zu dem Punkt *b)*: In verunreinigten Kristallen entstehen positive Raum- dungen (Elektronenlücken) und diese ziehen andere Elektronen an, um die aumladungen zu neutralisieren. Die Elektronen kommen aus der Kathode den Kristall hinein und bilden dort mit den Ioneneerstellen Farbzentren. er Kristall wird also ebenso wie bei der additiven Verfärbung mit einer spitzen athode verfärbt, aber in diesem Fall in einer viel kleineren Konzentration. er verfärbte Kristall ist aber ein Halbleiter, mit einem elektronischen Anteil u Dunkelstrom, der zu einer Abweichung vom Ohmschen Gesetz führt. Bei en verfärbten und dann entfärbten Kristallen ist der Effekt *a)* viel grösser als in den Vergleichsstücken, während der Effekt *b)* in den Vergleichsstücken grösser ist. Natürlich kann man sagen, dass vielleicht die Effekte *a)* und *b)* ch nur quantitativ unterscheiden. Beide Effekte haben die gemeinsame Folge, ass im Gebiet der Störleitung die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle kleiner, ie Aktivationsenergie grösser wird, dass also die Kristalle sich ihrer Eigen- itung nähern. Unsere Kristalle sind bei kleiner Feldstärke Ionenleiter, bei rösseren Feldstärken Mischleiter (Ionen- und Elektronenleitung).

F. C. NIX [8] beschreibt auch einen ähnlichen Effekt. Aus Aethylalkohol gewachsene rote HgJ_2 -Einkristalle verlieren mit der Zeit ihre photoelektrische Empfindlichkeit, aber sie können diese zurückgewinnen, wenn man an den Kristall für einige Minuten ein elektrisches Feld legt. Zugleich nimmt der elektrische Dunkelstrom mit der Vergrösserung der Photoempfindlichkeit ab. Diese Resensibilisation wird mit zunehmender Feldstärke grösser. Auch mit sinkender Temperatur wächst dieser Effekt [8a].

Ein ähnlicher Effekt ist auch der negative Photoeffekt in Silberhalogenid- kristallen bei der photochemischen Veränderung der elektrischen Störleitung [9, 10, 11, 12]. Wird ein Silberhalogenidkristall ($AgCl$ oder $AgBr$) mit Spuren von Silber, Gold oder Ag_2S bei $20^\circ C$ belichtet und wird dann die elektrische Störleitung zwischen $-183^\circ C$ und $+100^\circ C$ bei steigender Temperatur gemessen, so sinkt jene Störleitungsteilkurve, die der Aktivierung der Zwischengittersilber- ionen entspricht, ab. Die Konzentration der Zwischengittersilberionen wird ähnlich in dem Prozesse, der sich auch bei der Bildung des latenten Bildes ab- spielt, kleiner [11].

Mit dieser letzten Analogie wird es klar, dass die in dieser Arbeit besprochenen Erscheinungen, die sich in den verfärbten Alkalihalogenidkristallen und in ihren Vergleichsstücken abspielen, mit verschiedenen Verunreinigungen ver-

bunden sind, daher sind die besprochenen Erscheinungen durch die Fehlungsverhältnisse der Kristalle geregelt. Z. B. in der Fig. 1 hat der NaCl-Kristall Nr. 148 (Vergleichskristall) eine grosse Leitfähigkeit, aber die Abweichung vom Ohmschen Gesetz ist relativ gering, der Kristall ist also nur wenig sensibilisiert. Das ist verständlich, weil die grosse Leitfähigkeit durch Einbau von mehrwertigen Kationen verursacht ist. Wegen der elektrischen Neutralität müssen aber neben den thermischen Kationenleerstellen weitere Kationenleerstellen entstehen. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes bleibt die Schottkysche Bedingung für das Fehlordnungsgleichgewicht erfüllt: daher wird die Konzentration der Anionenleerstellen erniedrigt, und der elektrische Strom kann nur eine geringe Anzahl von Farbzentren erzeugen. Der entfärbte Kristall Nr. 147 war nicht wasserklar, sondern hatte eine gelbliche Farbe. Wir sehen in der Fig. 1, dass die Temperaturgerade des Kristalls Nr. 147 bei etwa 375° C einen Knickpunkt hat und von diesem Punkt abwärts ist die Aktivationsenergie kleiner. Eigene Beobachtungen weisen darauf hin, dass viele von diesen kleineren Aktivationsenergien auf elektronische Störstellen zurückzuführen sind.

Wenn wir diese Aktivationsenergie aus der Halbleiter-Leitfähigkeitssformel $K = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{2 kT}\right)$ berechnen, bekommen wir: $\Delta E = 2,05 \text{ eV}$

Diese Aktivationsenergie ist auf den optischen Wert umgerechnet: 605 m μ . Das ist das Bandenmaximum eines grossen Kolloids, entstanden bei etwa 450° C [13]. Diese Übereinstimmung ist nicht verwunderlich. Aus der Betrachtungsweise dieser Arbeit folgt, dass die gelbe Farbe des entfärbten Kristalls wahrscheinlich von kolloidalen Zentren herröhrt. Wenn auch die optische Absorption nicht gemessen wurde, so konnte sie visuell doch tatsächlich beobachtet werden und die Zuordnung der thermischen (elektrischen) Aktivationsenergie zur optischen Aktivationsenergie scheint daher nicht ganz willkürlich und spekulativ. Wir beobachten öfters, dass die entfärbten Kristalle eine gelbliche oder bräunliche Farbe zeigen. Dieser Umstand deutet auf die Anwesenheit von verschiedenen Komplex-Zentren und Kolloiden hin.

b) Zusätzliche Bemerkungen

1. Gemäss unserer alten Behauptung wird nach der Entfärbung der Kristalle im elektrischen Felde der ursprüngliche Zustand hergestellt: die Farbzentren, d. h. die Elektronen wandern aus dem Kristall heraus, und das Kristallgitter bleibt im ursprünglichen Zustand. Deshalb haben wir verschiedene Entfärbungsmethoden benutzt [6]: a) Entfärbung nur mit höherer Temperatur. b) Bei einer solchen Temperatur, wo Temperaturentfärbung noch nicht stattfindet, wurde an den Kristall eine höhere Spannung (200—300 Volt) angelegt. Das ist also der STASIWSche Entfärbungsprozess. c) An den Kristall wurde dauernd eine höhere Spannung angelegt, und der Kristall wurde langsam auf

ne höhere Temperatur erwärmt, bis er sich entfärbte. Wir hofften, dass die verschiedenen Entfärbungsmethoden auf den Endzustand der Kristalle in verschiedener Weise wirken. Die Messungen haben aber keine eindeutigen Ergebnisse gebracht. Das ist nach unseren neueren Ergebnissen recht verständlich: it den Spannungen waren die Kristalle nicht nur entfärbt, sondern auch sensibilisiert.

2. In der Arbeit [6] haben wir festgestellt [14], dass die Abweichung vom Ohmschen Gesetz in den entfärbten Kristallen umso grösser ist, je grösser die Färbung der Kristalle war. Diese Feststellung muss aber hier korrigiert werden. Aus den bisherigen Resultaten wissen wir bereits, dass bei diesen Erscheinungen hauptsächlich die Verunreinigungs- und Fehlordnungsverhältnisse die entscheidenden Faktoren sind. Es war ein Zufall, dass in der genannten Arbeit die Reihenfolge des Färbungsgrades und des Verunreinigungsgrades (Fehlordinungsgrades) der Kristalle identisch war.

3. E. G. MISSELIUK und E. B. MERTENS [15] haben die negative photoelektrische Wirkung in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Kristallen bei PbS-Zusatz untersucht. Sie haben auch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Die Fig. 3 veranschaulicht ihre Ergebnisse. Die Gerade 1 gibt die Temperaturabhängigkeit des $\beta\text{-Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$ -Kristalls im Dunkeln wieder, die Gerade 2 ist dieselbe bei Beleuchtung. Die Temperaturgerade 3 ist die Leitfähigkeit des reinen $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ im Dunkeln. Die Geraden 1 und 2 zeigen erstaunlicherweise eine Ähnlichkeit mit den Temperaturgeraden Nr. 10a und 7a in der Arbeit von Z. GYULAI [4a]. Diese Geraden sind die Temperaturabhängigkeitskurven des entfärbten (Nr. 7a) und unverfärbten (Nr. 10a) KBr-Schmelzflusskristalls. Zum Vergleich sind diese Geraden auch in der Fig. 3 eingezeichnet. Der $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Kristall ist bei solchen niedrigen Temperaturen ein Ionenleiter [16]. Bei den alten KBr-Messungen wurde eine niedrige Feldstärke von etwa 500 Volt/cm verwendet, also merkliche Sensibilisierung kam nicht zustande, und es gab keine merkliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz. MISSELIUK und MERTENS bemerken, dass sie wegen der Beständigkeit und Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitswerte eine niedrige Feldstärke von 100–150 Volt/cm benutzt haben und bei dieser Feldstärke war das Ohmsche Gesetz der elektrischen Leitfähigkeit sowohl im Dunkeln, wie bei Beleuchtung gültig. Bei grösseren Feldstärken haben sie eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz und ein Kriechen des elektrischen Stromes beobachtet. Bei unseren Alkalihalogenidkristallen — wenn wir mit grösseren Feldstärken arbeiten — beobachteten wir auch öfter, dass die Stromwerte eine fallende oder steigende Tendenz zeigen. Die genannten Autoren haben also bei grösseren Feldstärken dieselben Erscheinungen beobachtet, welche auch bei unseren Alkalihalogenidkristallen in Erscheinung traten. Wir sehen also, dass die Leitfähigkeitsmessungen der Alkalihalogenid-Schmelzflusskristalle völlige Analogie mit den Messungen der negativen photoelektrischen Wirkung des mit PbS verunreinigten $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Kristalls zeigen.

4. Z. GYULAI [4a] hat einige KBr-Kristalle bei einer Temperatur von 700°C auch im Bromdampf entfärbt. Bei diesen Kristallen ging die Leitfähigkeit nicht herunter, es zeigte sich eher eine kleine Vergrösserung der Leitfähigkeit. Die Erniedrigung der Leitfähigkeit war also durch die Bromierung verhindert. Wir können jetzt auch zu dieser Erscheinung eine Analogie geben.

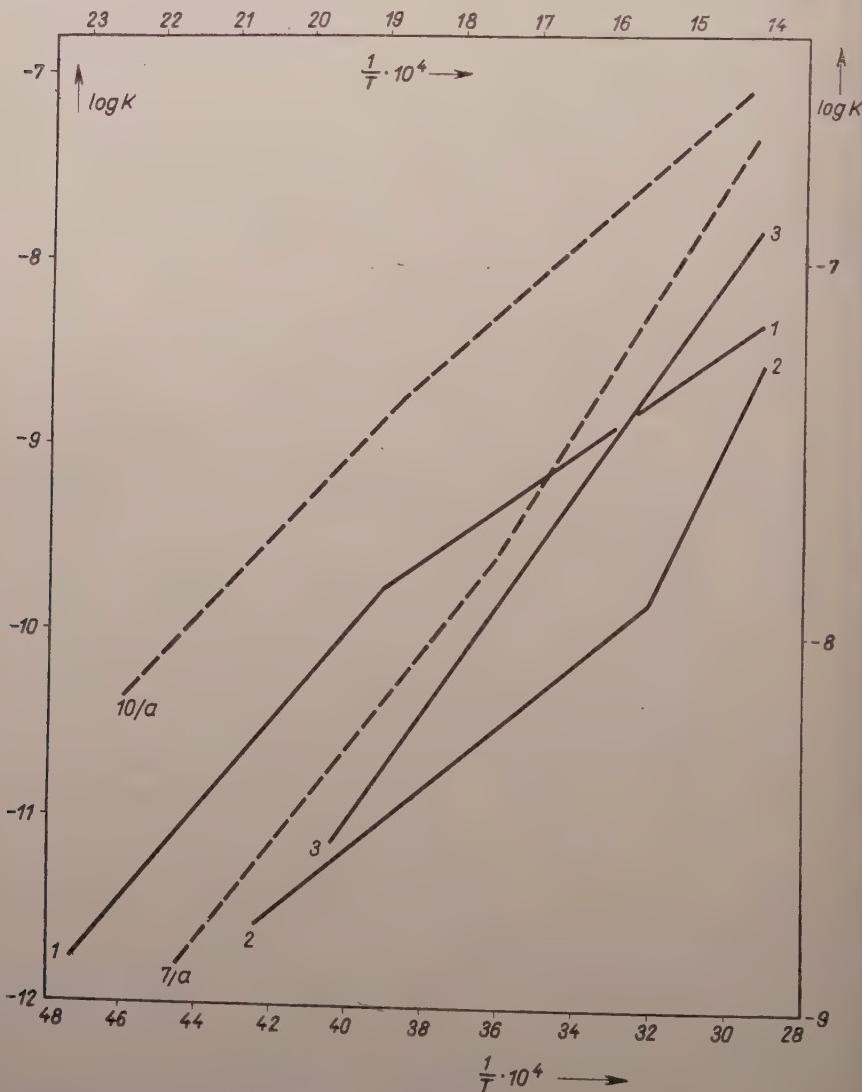


Fig. 3. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Kristallen. (Nach E. G. Misseluk und E. G. Mertens [15]). 1. $\beta\text{-Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$ in Dunkelheit; 2. Dasselbe während Beleuchtung; 3. Reiner $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Kristall in Dunkelheit. Die Temperaturabhängigkeit der spez. elektrischen Leitfähigkeit von KBr-Schmelzflusskristallen: 10/a: unverfärbter Vergleichskristall, 7/a: entfärbter Kristall. Für KBr-Kristalle Abszisse oben, Ordinate links

STASIW [17] hat thalliumhaltige KCl-, KBr- und KJ-Kristalle (also mit Thallium aktivierte Kaliumhalogenidphosphore) additiv im Kaliumdampf erhitzen mit einer spitzen Kathode verfärbt. Dadurch entstehen neben den bekannten Farbzentren die Thalliumatome enthaltenden komplexen D-Zentren. Es verschwindet die charakteristische ultraviolette Absorptionsbande der Phosphore und es erscheint eine grosse, sich von ultraviolet bis ultrarot erstreckende Bande. Die F-Zentren können aus dem Kristall bei einer höheren Temperatur im elektrischen Felde herauswandern, aber die D-Zentren stehen fest. In den D-Zentren sind die Elektronen in den Thalliumatomen zu fest gebunden. Wenn wir aber die Kristalle im Halogendampf erhitzten, dann werden sie im Sichtbaren wieder durchsichtig klar und im Ultravioletten erscheint wiederum das Spektrum des Thalliumphosphore. Also werden die Träger der Absorptionsbande D in die ursprüngliche Phosphoreszenzzentren zurückverwandelt: diese enthalten wieder Thalliumionen. Wenn wir unsere KBr-Kristalle bei einer höheren Temperatur im Bromdampf entfärbten, wird das Zustandekommen bestimmter komplexer Zentren wahrscheinlich auch verhindert. Zu diesem Punkt kann man noch bemerken, dass R. MATEJEC [11] die schon erwähnte Erniedrigung der Leitungsteilkurve in halogenierten Silberhalogenidkristallen nicht beobachtete. Auch hier besteht also eine Analogie mit unseren im Bromdampf entfärbten KBr-Kristallen.

5. MOLLWO und Roos [18] korrigieren die Stromzeitfläche von STASIW [3] bei der Entfärbung von additiv verfärbten KCl-Kristallen im elektrischen Feld. Siehe diesbezüglich die Fig. 4. Nach STASIW sollte sich der den auswandernden Farbzentren entsprechende Strom dem unveränderten Ionenstrom des farblosen Grundkristalls überlagern. Wir haben aber in Wirklichkeit zwei Kristallstücke von verschiedener Leitfähigkeit hintereinandergeschaltet. Im klaren Stück entspricht der Strom I der normalen Ionenleitfähigkeit K_i des Kristalls. Im gefärbten Stück besteht der Strom I aus zwei Teilströmen: $I = i_i + i_f$. Der Strom i_i entspricht der normalen Ionenleitfähigkeit K_i des Kristalls, der Strom i_f ist bestimmt durch die zusätzliche, von der Anwesenheit der Farbzentren herrührende Leitfähigkeit K_f . Im gefärbten Kristallteil ist in jedem Augenblick $i_i/i_f = K_i/K_f = \text{const} = C$. Die beobachtete Stromzeitfläche verteilt sich also nicht so wie bei STASIW, sondern auf die beiden Teilströme i_i und i_f . Aus der Fig. 4 sieht man, dass i_i nicht konstant sondern in jedem Augenblick der Bruchteil $\frac{c}{1+c}$ des Gesamtstromes ist. Die ganze, von den Farbzentren herrührende Stromzeitfläche ist nicht ACD, wie bei STASIW, sondern ABCD. Die zwei Stromzeitflächen: ACD und ABC sind gleich gross. Die Kurve AB stellt den Ionenstrom im verfärbten Kristallteil dar. Sie ist nach der Gleichung $i_i/i_f = K_i/K_f = C$ konstruiert worden. In diesem Falle beträgt der Ionenstrom in jedem Augenblick 36% des Gesamtstromes und springt unstetig auf den Wert im klaren Kristallteil, sobald die scharfe Grenze der

Elektronenwolke bei der Anode verschwindet [19]. Soweit die Betrachtung von MOLLWO und Roos.

Wir sehen also, dass auch bei MOLLWO und Roos sich in dem verfärbten Kristall die Verminderung der elektrolytischen Leitfähigkeit zeigt: der Ionenstrom ist in dem verfärbten Kristallteil kleiner als der Strom des schon ganz entfärbten Kristalls. Es scheint mir, dass diese korrigierte Stromzeitfläche im Einklang mit jener Beobachtung ist, wonach bei der Temperatur der Entfärbung die Leitfähigkeit des entfärbten Kristalls gleich der Leitfähigkeit des Vergleichskristalles ist.

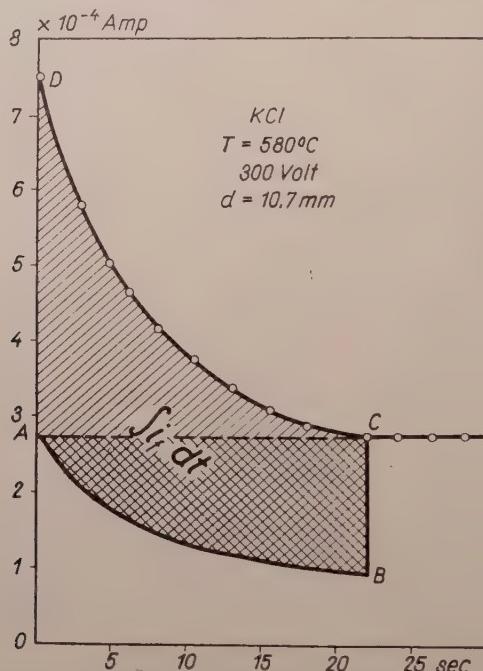


Fig. 4. Die von Mollwo und Roos korrigierte Stromzeitfläche bei der Entfärbung im elektrischen Felde von additiv verfärbten KCl-Kristallen (nach E. MOLLWO und W. Roos [18]).

stückes ist, und es gilt das Ohmsche Gesetz. Aber wir wissen, dass bei sinkender Temperatur wegen der grösseren Aktivationsenergie die Leitfähigkeit des entfärbten Kristalls immer kleiner und kleiner wird als die Leitfähigkeit des Vergleichsstückes. Was kann daraus gefolgert werden? Wenn die Entfärbung im elektrischen Felde bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als in dem Beispiel von MOLLWO und Roos (580°C), dann kann man nicht mehr sagen, dass im Augenblick der Entfärbung der Ionenstrom auf den Wert im klaren Kristallteil springt, da jetzt die Leitfähigkeit des entfärbten klaren Kristalls kleiner ist als die des Vergleichsstückes. Hier zeigt sich in der Tat der Vorteil der Parallelmessung der elektrischen Leitfähigkeit einerseits des verfärbten und dann entfärbten Kristalles, andererseits des nichtverfärbten Vergleichskristalles!

LITERATUR

- Siehe z. B. K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.
- K. HAUFFE, I. c. S. 83.
- O. STASIW, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. Fachgruppe II, Nr. 26. S. 261, 1932; Nr. 50. S. 387, 1933.
- a) Z. GYULAI, Zs. f. Phys., **113**, 28, 1939; b) Z. GYULAI und O. STASIW, Matematikai és Fizikai Lapok, **40**, 67, 1933.
- Dies ist auch ersichtlich bei N. P. KALABUCHOW, Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R. Ser. Phys., **16**, 130, 1952. Figur 1.
- Z. GYULAI und P. TÓMKA, Zs. f. Phys., **125**, 505, 1949.
- P. TÓMKA, a) Acta Phys. Hung., **2**, 209, 1952; b) Magyar Fizikai Folyóirat, **2**, 173, 1954.
- F. C. NIX, Phys. Rev., **47**, 72, 1935.
- a. Eine Vergrößerung der photoelektrischen Empfindlichkeit mit elektrischem Feld in Thallium- und Silberhalogenidkristallen beschreibt auch E. K. PUZEJKO, Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R. Ser. Phys., **16**, 34, 1952.
- W. WEST, Phys. Rev., **84**, 1078, 1951.
- E. A. KRILLOW, Zs. f. wiss. Photographie, **28**, 367, 1931.
- R. MATEJEC, Zs. f. Phys., **148**, 454, 1957.
- K. YAMADA und S. OKA, Naturwiss., **43**, 175, 1956.
- E. MOLLWO, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. Fachgruppe II, 1932. Nr. 25. S. 254. Tabelle 2 und Abb. 2a, 2b, 2c in der Arbeit [6].
- E. G. MISSELIUK und E. G. MERTENS, Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R., Ser. Phys., **16**, 115, 1952, Figur 6.
- C. TUBANDT und H. REINHOLD, Zs. f. Anorg. u. Allg. Chem., **160**, 222, 1927; H. REINHOLD und H. MÖHRING, Zs. f. phys. Chem., **B**, **28**, 178, 1935.
- O. STASIW, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. Fachgruppe II. Neue Folge **2**, Nr. 1, S. 1, 1936.
- E. MOLLWO und W. ROOS, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. Fachgruppe II. Neue Folge **1**, Nr. 8, S. 107, 1934.
- Man beachte in der Fig. 4, dass die Feldstärke nur 272 Volt/cm war.

ОДНОВРЕМЕННОМУ ИЗМЕРЕНИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОГЕНИДНЫХ, ОКРАШЕННЫХ АДДИТИВНЫМ СПОСОБОМ,
И НЕОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

П. ТÓМКА

Резюме

1. Проведено совместное измерение зависимости электрической проводимости от температуры обесцвеченных и неокрашенных, дающих возможность сравнения, щелочно-галогенидных кристаллов (NaCl , KCl , KBr) у обесцвеченных кристаллов удельная электрическая проводимость, а также отклонение от закона Ома меньше, чем у неокрашенных кристаллов.

2. Установлено, что возникают два эффекта:

а) В обесцвеченных кристаллах комплексные центры, возникающие от окрашивания, уменьшают электрическую проводимость,

б) большие токи проводимости создают центры окраски (F центры) в кристаллах, которые дают электронные токи для ионной проводимости кристаллов.

3. Более глубокую причину этих явлений следует искать в примесях, присутствующих в кристалле, и в связанных с ними изменениях структуры кристалла.

4. Автор показывает, что имеется сходство между вышеуказанным уменьшением электрической проводимости щелочно-галогенидных кристаллов и отрицательным тоэлектрическим эффектом кристаллов галогенида серебра, появляющимся в электрической проводимости при низких температурах.

THE SOLUTION OF THE BOLTZMANN EQUATION BY ASSUMING A CONSTANT RELAXATION TIME

By

Z. Bodó

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by G. Szigeti. — Received 21. VIII. 1957)

The article gives an exact solution of the Boltzmann equation for electrons following the Maxwell-Boltzmann distribution in a homogeneous electrical field and in the case of constant relaxation time. Ohm's law and Joule's law can be immediately obtained from the solution.

If the original distribution of the electrons in a solid follows the Maxwell distribution, an exact solution of the Boltzmann equation may be obtained assuming a constant relaxation time. The physical meaning of the exact solution is discussed.

According to the theory of conductivity of the solid state and denoting τ relaxation time and by E electric field in the X direction, the Boltzmann equation for the distribution function f of the electrons in the velocity space takes in the stationary case the following form

$$-\frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (1)$$

where f_0 is the original distribution function of the electrons (without the applied field), e is the absolute value of the elementary charge, m the (effective) mass of the electron; x, y, z are the rectangular coordinates of the location of the electrons, and u, v, w the rectangular coordinates of the velocity.

The usual solution of equation (1), if a linear approximation is sufficient may be found according to LORENTZ by writing on the left side f_0 instead of f .

In this paper I should like to draw attention to the interesting circumstance that if f_0 follows the Maxwell distribution

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} \quad (2)$$

(n = number of electrons per unit volume) with $\tau = \text{const.}$, not only the usual solution of equation (1).

$$f = f_0 \left(1 - \frac{eE\tau}{kT} u \right) \quad (3)$$

may be obtained, but also a general solution can be found. An exact solution (vanishing in every direction of velocity with increasing velocity) corresponding to the physical problem will be :

$$f = f_0 \frac{\sqrt{2kTm}}{2eE\tau} e^{\left(u\sqrt{\frac{m}{2kT}} + \frac{\sqrt{2kTm}}{2eE\tau}\right)^2} \left[1 - \Phi\left(u\sqrt{\frac{m}{2kT}} + \frac{\sqrt{2kTm}}{2eE\tau}\right) \right].$$

This value f shows the following interesting physical properties :

I. With large u , or small values of E the first member of the asymptotic series of the error-integral function Φ yields solution (3).

II. The integration can be carried out in a close form for the electric current. The integration gives

$$i = -e \iiint_{-\infty}^{+\infty} fu \, du \, dv \, dw = \frac{e^2 \tau n}{m} E = \sigma E$$

which is the exact form of Ohm's law, where

$$\sigma = \frac{e^2 \tau n}{m}$$

is the conductivity of the material in question. The same result can be obtained also from (3) that is to say in the case of $\tau = \text{const.}$, the remaining members of the expansion will not contribute to the current.

III. Joule's law, being in its dependence on the electric field a second degree solution, and thus not to be obtained from the linear approximation (3) can now be derived from the exact solution (4). The total energy imparted by the lattice per unit time will be according to the right side of (1)

$$W = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{f - f_0}{\tau} \right) \frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2} \, du \, dv \, dw.$$

The number of netto electrons scattered in unit time from the $\frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2}$ energy cell will be $-\frac{f - f_0}{\tau}$. This value will in some cases be positive, that to say the electrons scatter out, in other cases negative, where they "scatter in". Thus the integral counts the total energy loss of the electrons caused by scattering and this is exactly the energy taken over by the lattice. The integration can be carried out and as a result we obtain

$$W = \frac{e^2 \tau n}{m} E^2 = \sigma E^2.$$

The increment of the energy resulting from all electrons of the electric field may also be calculated. While originally according to the Maxwell distribution we may write

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f_0 \frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2} du dv dw = \frac{3kT}{2} n. \quad (8)$$

We obtain now

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f \frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2} du dv dw = \frac{3kT}{2} n + \frac{e^2 E^2 \tau^2}{m} n. \quad (9)$$

As the surplus path travelled by the electrons in the direction of the field will be $\frac{eE\tau^2}{m}$ [1] and the driving force eE , the correctness of (9) becomes at once apparent.

Although the condition $\tau = \text{const.}$ remains principally unfulfilled, it seems to be interesting that an exact solution of the Boltzmann equation could have been found.

I should like to observe that the solution of equ. (1) given here was arrived at in an exact way, the same solution was obtained, independently of me, by E. NAGY by expansion.

REFERENCES

1. W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, D. Van Nostrand, New York, 1950.

РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАННА ПРИ ПРЕДЛОЖЕНИИ ПОСТОЯННОГО ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ

З. БОДО

Р е з ю м е

Автору удалось найти точное решение уравнения Больцмана в случае постоянного времени релаксации в однородном электрическом поле для электронов, подчиняющихся распределению Максвелла—Больцманна. Из этого решения легко получаются также законы Ома и Джоуля.

ÜBER DIE BESTIMMUNG DES WAHREN POLARISATIONSGRADES DES FLUORESZENZLICHTES VON LÖSUNGEN

Von

A. BUDÓ, I. KETSKEMÉTY, E. SALKOVITS und L. GARGYA

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(Eingegangen 22. VIII. 1957)

Als Ergebnis einer Untersuchung über die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz wird eine analytische Beziehung zwischen dem wahren und dem gemessenen Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes optisch inaktiver und isotroper Lösungen angegeben. Mit Hilfe der gewonnenen Zusammenhänge lässt sich der Polarisationsgrad der Emission prinzipiell genauer bestimmen, was ermöglicht, aus den Resultaten der Polarisationsmessungen feinere molekulophysikalische Folgerungen zu ziehen.

Die hergeleitete Beziehung stimmt mit den Resultaten unserer photoelektrischen Messungen recht gut überein.

§ 1. Einleitung

Die genaue Kenntnis des wahren Polarisationsgrades p des Fluoreszenzlichtes von Lösungen bietet bekanntlich eine Grundlage zur Entscheidung einiger wichtigen molekulophysikalischen Fragen. So kann man z. B. durch Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von p auf die Wahrscheinlichkeit eines zwischenmolekularen Energietransportes folgern, die Aufnahme des Polarisationspektrums ermöglicht die Bestimmung des Winkels zwischen den Richtungen der molekularen Absorptions- und Emissionsoszillatoren (d. h. des Winkels zwischen den zum Absorptions- und Emissionsübergang gehörenden Dipolmomenten), usw. Eine exakte Bestimmung des Polarisationsgrades lässt sich aber in den meisten Fällen nicht ohne Schwierigkeiten durchführen: wegen der oft starken Überlappung des Absorptions- und des Emissionsspektrums tritt im allgemeinen eine Sekundärfluoreszenz mit nicht vernachlässigbarer Intensität auf, infolgedessen können die unmittelbar gemessenen Werte p' des Polarisationsgrades bedeutend kleiner als der wahre Wert sein.

Zur Berücksichtigung des depolarisierenden Einflusses der Sekundärfluoreszenz hat WAWILOW eine empirische Methode empfohlen [1]. Er hat aber die Tatsachen, dass die Intensität der Sekundärlumineszenz nicht der ersten, sondern der zweiten Potenz der Ausbeute proportional ist, und dass die — z. B. durch eine Viskositätsverminderung hervorgerufene — Abnahme des wahren Polarisationsgrades hinsichtlich des Auftretens der Sekundärfluoreszenz mit der durch das Vermindern des Polarisationsgrades des Erregungslichtes verursachten Abnahme von p' nicht äquivalent ist, bei seinen Überlegungen über-

sehen, und darum kann diese empirische Methode nur in Spezialfällen mit einer genügenden Genauigkeit verwendet werden. (Auf diese Fragen wollen wir auf führlicher an einer anderen Stelle zurückkommen.)

Für die rechnerische Bestimmung von p aus p' und aus dem Absorption und Emissionsspektrum der Lösung hat GALANIN eine Formel angegeben [2], bei deren Herleitung stark vereinfachende Voraussetzungen verwendet wurden. Obwohl einige Messdaten von GALANIN eine gute Übereinstimmung mit seiner Formel zeigen, kann diese Beziehung in den meisten realisierbaren Fällen — infolge der erwähnten Vereinfachungen — nicht mit hinreichender Genauigkeit zur Bestimmung des wahren Polarisationsgrades angewendet werden. Deshalb haben wir uns zum Ziel gesetzt, für eine experimentell verhältnismässig leicht realisierbare Erregungs- und Beobachtungsweise durch Weiterführung der für die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Ergebnisse [3] eine Beziehung zwischen p und p' herzuleiten und experimentell nachzuprüfen.

§ 2. Herleitung der Beziehung zwischen dem gemessenen und dem wahren Polarisationsgrad

Wir nehmen an, dass die optisch inaktive, nicht doppelbrechende und bezüglich der Absorption isotrope fluoreszierende Lösung, die in einer zylin-

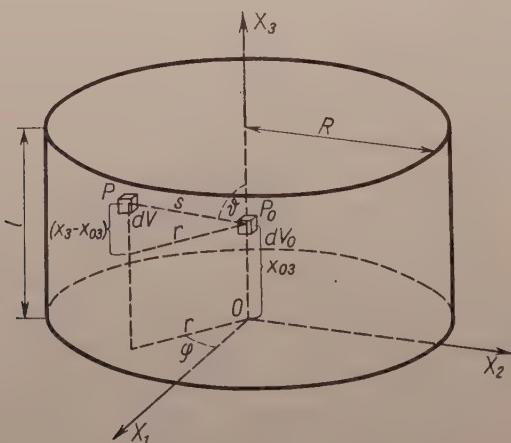


Fig. 1

rischen Küvette der Länge l enthalten ist, in Richtung der Küvettenachs durch ein monochromatisches, linear polarisiertes Parallellichtbündel der Wellenlänge λ und des kreisförmigen Querschnittes $R^2\pi$ bestrahlt wird. Die Beobachtungsrichtung stimme mit der der Erregung überein, indem das zu

messung gelangende Fluoreszenzlicht ein mit dem Erregungsbündel koaxiales Bündel des Kreisquerschnitts $R_0^2\pi (\ll R^2\pi)$ bildet. Das auf die Vorderfläche der Lösung auffallende Erregungslight habe die in jedem Punkt dieser Fläche gleiche Quantenstromdichte $E_{\lambda 0}$ (gemessen in Quanten sec⁻¹ cm⁻²), seine Fortpflanzungs- und Schwingungsrichtung liege parallel der X_3 -bzw. X_1 -Achse es nach Fig. 1 gelegten kartesischen Koordinatensystems $OX_1X_2X_3$.

Durchwegs wird vorausgesetzt, dass die zu den einzelnen Emissionsakten gehörenden Quantensprünge elektrische Dipolübergänge sind, und dass jedes Volumenelement dV der Lösung hinsichtlich seiner Strahlung durch drei inhomogene, aufeinander senkrecht stehende — etwa den Achsen X_i parallele — nahe Oszillatoren ersetzt werden kann, was meistens der Fall ist [4], [5], [6]. Wird dV durch Licht mit der Schwingungsrichtung X_1 erregt und ist p der wahre Polarisationsgrad des (primären) Fluoreszenzlichtes, so gilt für die Amplitudenquadrate a_i^2 dieser Oszillatoren $(a_1^2 - a_2^2)/(a_1^2 + a_2^2) = p$ und $a_2 = a_3$, d. h. $a_1^2 : a_2^2 : a_3^2 = 1 : \frac{1-p}{1+p} : \frac{1-p}{1+p}$.

In einem Volumenelement dV_0 mit den Koordinaten $(0, 0, x_{03})$ wird in der Zeiteinheit und im Wellenlängenbereich zwischen λ' un $\lambda' + d\lambda'$ eine Anzahl

$$d^4\Phi(x_{03}, \lambda') = E_{\lambda 0} k_\lambda \eta_\lambda f(\lambda') e^{-k_\lambda x_{03}} d\lambda' dV_0 \quad (1)$$

primärer Fluoreszenzphotonen erzeugt, wobei η_λ bzw. k_λ [oder $\eta(\lambda)$ bzw. $k(\lambda)$] die absolute Quantenausbeute bzw. den Absorptionskoeffizienten der Lösung für die Erregungswellenlänge λ und $f(\lambda')$ die normierte wahre Quantenverteilung ihres Fluoreszenzlichtes bedeuten. Die dem dV_0 auf die genannte Weise zugeordneten drei Oszillatoren O_1, O_2, O_3 , die der Reihe nach zu der Richtung des elektrischen Vektors, der des magnetischen Vektors und der Fortpflanzungsrichtung des Erregungslichtes parallel sein sollen, strahlen in ein Raumwinkelement $d\Omega$, welches in der durch die Winkel ϑ, φ charakterisierten Richtung liegt, der Reihe nach die Quantenströme

$$d^4\Phi_i(x_{03}, \vartheta, \varphi; \lambda') d\Omega = C d^4\Phi(x_{03}; \lambda') D_i(\vartheta, \varphi; p) d\Omega \quad (2)$$

mit

$$D_1 = 1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi, \quad D_2 = \frac{1-p}{1+p} (1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi), \quad D_3 = \frac{1-p}{1+p} \sin^2 \vartheta \quad (2a)$$

(gemessen in Quanten sec⁻¹) aus; die Konstante C ergibt sich aus der Forderung, dass das über den ganzen Raumwinkel erstreckte Integral $\int \sum_{i=1}^3 d^4\Phi_i d\Omega$ gleich $d^4\Phi(x_{03}, \lambda')$ sein muss, zu

$$C = \frac{3}{8\pi} \frac{1+p}{3-p}. \quad (3)$$

In (2a), bei der Beschreibung der Strahlung der Ersatzoszillatoren, wurde die für grössere Entferungen geltende Richtungsverteilung zugrunde gelegt, was dem entspricht, dass als Sekundärfluoreszenz die von den primären Ersatzoszillatoren in ihrer Wellenzone erregte Fluoreszenz betrachtet wird.

Aus den Gleichungen (1)–(3) lässt sich leicht folgern — indem man die Reabsorption durch den Faktor $e^{-k_{\lambda'}(l-x_{03})}$ berücksichtigt, $dV_0 = dx_{01} dx_{02} dx_{03}$ setzt und nach x_{03} integriert —, dass die Quantenstromdichten $B_{\lambda'1}^{(1)} d\lambda'$ und $B_{\lambda'2}^{(1)} d\lambda'$ des in der Mitte der Rückfläche der Küvette beobachtbaren, in die X_1 -bzw. X_2 -Richtung schwingenden (und auf das Intervall $d\lambda'$ entfallenden) primären Fluoreszenzlichtes betragen:

$$B_{\lambda'1,2} d\lambda' = \frac{\varrho}{n^2} \cdot \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{1 \pm p}{3-p} E_{\lambda 0} \eta_{\lambda} f(\lambda') k_{\lambda} \frac{e^{-k_{\lambda'} l} - e^{-k_{\lambda} l}}{k_{\lambda} - k_{\lambda'}} d\lambda'; \quad (4)$$

durch den Faktor ϱ/n^2 werden die Reflexionsverluste und die Vergrösserung des Raumwinkels beim Lichtaustritt in Betracht gezogen [7]. Im Falle der Beobachtung auf der Vorderfläche der Küvette ist an Stelle des vorletzten Faktors auf der rechten Seite von (4) der Ausdruck $[1 - e^{-(k_{\lambda} - k_{\lambda'})l}] / (k_{\lambda} + k_{\lambda'})$ zu setzen.

Unser Ziel, die Bestimmung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz wird erreicht, wenn es gelingt, die zu den $B_{\lambda'1}^{(1)}$ und $B_{\lambda'2}^{(1)}$ analogen, aber von der Sekundärfluoreszenz herrührenden Grössen $B_{\lambda'1}^{(2)}$ und $B_{\lambda'2}^{(2)}$ zu berechnen. Bei Kenntnis dieser Grössen ist nämlich der auf die angenommene Beobachtungsweise gemessene Polarisationsgrad p' des Fluoreszenzlichtes der Wellenlänge λ' durch

$$p' = \frac{(B_{\lambda'1}^{(1)} - B_{\lambda'2}^{(1)}) + (B_{\lambda'1}^{(2)} - B_{\lambda'2}^{(2)})}{(B_{\lambda'1}^{(1)} + B_{\lambda'2}^{(1)}) + (B_{\lambda'1}^{(2)} + B_{\lambda'2}^{(2)})} \quad (5)$$

gegeben; falls der Einfluss der tertiären und höheren Fluoreszenzstrahlungen keine nennenswerte Rolle spielt, stellt die explizite Form von (5) den gesuchten Zusammenhang zwischen dem gemessenen (p') und dem wahren Polarisationsgrad p dar.

Bei der Berechnung von $B_{\lambda'k}^{(2)}$ ($k = 1,2$) weisen wir vor allem darauf hin, dass sich die auf ein Intervall $(\lambda'', \lambda'' + d\lambda'')$ entfallende primäre Strahlung eines anderen Volumenelements dV , das um den Punkt $P(x_1, x_2, x_3)$ (s. Fig. 1) liegt, ebenfalls auf Grund von (2), (2a) und (3) beschreiben lässt, indem x_{03} in dV_0 und λ' der Reihe nach durch x_3 , dV und λ'' ersetzt werden. Daher erhält man für die Quantenstromdichten der primären Fluoreszenzstrahlungen (des Bereiches $d\lambda''$), welche durch die dem Volumenelement dV zugeordneten Oszillatoren O_i im Punkte P_0 erzeugt werden, die Ausdrücke

$$d^4 B_{\lambda''i} = d^4 \Phi_i(x_3, \vartheta, \varphi; \lambda'') \frac{e^{-k(\lambda'')s}}{s^2} \quad (6)$$

it $s = P_0 \bar{P}$ (vgl. Fig. 1), $d^4 B_{\lambda'' i}$ erzeugt in der Zeiteinheit $d^4 B_{\lambda'' i} k(\lambda'') \eta(\lambda'') dV_0$ Sekundärfluoreszenzphotonen im dV_0 , wobei $\eta(\lambda'')$ die Quantenausbeute für λ'' erregende Wellenlänge bedeutet. Somit kann die Gesamtzahl $d^6 \Phi_i$ der in V_0 pro Sekunde von dem Oszillatator O_i erzeugten Sekundärfluoreszenzphotonen nach Einführung des Querstriches als für eine beliebige Funktion $\varphi(\lambda'')$ an λ'' durch

$$\overline{\varphi(\lambda'')} = \int_0^\infty \eta(\lambda'') f(\lambda'') \varphi(\lambda'') d\lambda'' \quad (7)$$

definierten Symbols und mit Rücksicht auf die früheren Gleichungen -- in Form

$$d^6 \Phi_i = \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{1+p}{3-p} \cdot E_{\lambda 0} k_\lambda \eta_\lambda e^{-k_\lambda x_0} D_i \frac{\bar{k}(\lambda'') e^{-\bar{k}(\lambda'') s}}{s^2} dV_0 dV \quad (8)$$

argestellt werden.

Bei der Berechnung der in die X_3 -Richtung ausgestrahlten und in ein Raumwinkellement $d\Omega$ entfallenden Teile $d^8 \Phi_{ik}$ von $d^6 \Phi_i$ ($k = 1, 2$), die einen zur X_k -Achse parallelen elektrischen Vektor haben, ordnen wir dem Volumenelement dV_0 drei inkohärente Oszillatoren O_{ij} ($j = 1, 2, 3$) derart zu, dass O_{i1} , O_{i2} und O_{i3} der Reihe nach parallel der Richtung des elektrischen Vektors, des magnetischen Vektors und der Fortpflanzungsrichtung \vec{PP}_0 des von dV aus dV_0 gelangenden, die Sekundärfluoreszenz $d^6 \Phi_i$ erregenden Lichtes seien. Entsprechend werden die Oszillatoren O_{ij} ($j = 1, 2, 3$) solche Amplituden haben, deren Quadrate sich zueinander wie $1 : \frac{1-p}{1+p} : \frac{1-p}{1+p}$ verhalten [s. Gl. (a)], wenn man vorläufig annimmt, dass die Erregungswellenlänge λ in dem Absorptionsspektralgebiet des längstwelligen Elektronenübergangs des aufgelösten fluoreszierenden Stoffes liegt, d. h. dass die Polarisationsgrade für λ und λ'' als Erregungswellenlängen einander gleich sind, d. h. $p(\lambda) = p(\lambda'')$, solange $f(\lambda'') \neq 0$ gilt. Zieht man in Betracht, dass die Summe der von den Oszillatoren O_{i1} , O_{i2} und O_{i3} in den ganzen Raumwinkel ausgestrahlten Sekundärfluoreszenz-Quantentströme gerade $d^6 \Phi_i$ ist, so erhält man $d^8 \Phi_{ik}$ ($k = 1, 2$) nach einfachen aber langwierigen sphärisch-trigonometrischen Überlegungen (die mit der Orientierung der Oszillatoren O_{ij} relativ zum System $OX_1X_2X_3$ zusammenhängen) auf Grund der Gleichung

$$d^8 \Phi_{ik} \equiv \Phi_{ik} dV_0 dV d\Omega = \frac{3}{8\pi} \frac{1+p}{3-p} d^6 \Phi_i \sum_{j=1}^3 K_{kij}(\vartheta, \varphi; p) d\Omega, \quad (9)$$

wobei $K_{klj}(\vartheta, \varphi; p)$ ($k = 1, 2$) die in den folgenden Tabellen angegebenen Funktionen sind:

Tabelle 1
Formeln für $K_{1ij}(\vartheta, \varphi; p)$

$j \backslash i$	1	2	3
1	$(1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi)^2$	$\frac{1-p}{1+p} \sin^4 \vartheta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi$	$\frac{1-p}{1+p} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi$
2	0	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \cos^2 \vartheta$	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi$
3	$\frac{1-p}{1+p} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi (1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi)$	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi (1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)$	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \sin^4 \vartheta \cos^2 \varphi$

Tabelle 2
Formeln für $K_{2ij}(\vartheta, \varphi; p)$

$j \backslash i$	1	2	3
1	$\sin^4 \vartheta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi$	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right) (1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)^2$	$\frac{1-p}{1+p} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi$
2	$\frac{1-p}{1+p} \cos^2 \vartheta$	0	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$
3	$\frac{1-p}{1+p} (1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) \cdot \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi$	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi (1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi)$	$\left(\frac{1-p}{1+p}\right)^2 \sin^4 \vartheta \sin^2 \varphi$

Der Quantenstrom des von dV_0 in ein die X_3 -Achse einschliessende Raumwinkellement $d\Omega$ emittierten und in der X_k -Richtung ($k = 1, 2$) schwingernden sekundären Fluoreszenzlichtes wird offenbar durch den Ausdruck

$$dV_0 d\Omega \int_V \sum_{i=1}^3 \Phi_{ik} dV \quad (k = 1, 2) \quad (10)$$

gegeben. Setzt man $dV_0 = dx_{01} dx_{02} dx_{03}$ und beachtet das bei Gl. (4) Gesagte so ergibt sich diejenige spektrale Quantenstromdichte des in der X_k -Richtung schwingenden Fluoreszenzlichtes, welche bei unserer Beobachtungsweise in der Mitte der Rückfläche der Küvette herrscht, zu

$$B_{\lambda'}^{(2)} d\lambda' = \frac{\rho}{n^2} f(\lambda') d\lambda' \int_0^l e^{-k_{\lambda'}(l-x_{03})} \int_V \sum_{i=1}^3 \Phi_{ik} dV dx_{03}. \quad (11)$$

die Beobachtung auf der Vorderfläche tritt der Faktor $e^{-k_{\lambda'} x_0}$ an die Stelle $e^{-k_{\lambda'}(l-x_0)}$.

Wir setzen nun in (11) die durch die früheren Gleichungen gegebenen drücke ein, schreiben z und z_0 für x_3 bzw. x_{03} und beachten, dass nach Fig. 1 $= r^2 + (z-z_0)^2$ — also $dV = rdrd\varphi dz = sdsd\varphi dz$ — und $\sin^2\vartheta = [s^2 - (z-z_0)^2]/s^2$ en. Indem man noch die Integration nach φ ausführt, findet man auf Grund Gl. (5), nach längeren Rechnungen, die folgende Beziehung zwischen p' und p :

$$p' = p \frac{1 + \frac{3}{3-p} \cdot \frac{p}{4} (\mu_1 + 2\mu_2 + \mu_3)}{1 + \frac{3}{3-p} \left[\left(1 - p + \frac{p^2}{2}\right) \mu_1 + p(1-p) \mu_2 + \frac{p^2}{2} \mu_3 \right]}, \quad (12)$$

bei

$$\mu_i = \frac{1}{2} \frac{k_\lambda \pm k_{\lambda'}}{1 - e^{-(k_\lambda \pm k_{\lambda'})l}} \int_0^l \int_0^l e^{-(k_\lambda z \pm k_{\lambda'} z_0)} \overline{k_{\lambda'} I_i} dz dz_0 \quad (13)$$

$$I_i = (z-z_0)^{2i-2} \int_{|z-z_0|}^{\sqrt{R^2 + (z-z_0)^2}} e^{-k_{\lambda''} s} s^{-(2i-1)} ds \quad (i=1, 2, 3) \quad (14)$$

d, und in (13) gilt das obere oder untere Vorzeichen, je nach dem, ob es um eine Beobachtung auf der Vorder- oder Rückfläche handelt.

Von nun an wollen wir annehmen, dass nur solche Wellenlängen λ' des fluoreszenzlichtes zur Messung gelangen, für die der Absorptionskoeffizient der Lösung viel kleiner als derjenige für die Erregungswellenlänge λ ist. Es bei den Polarisationsmessungen übliche Einschränkung $k_{\lambda'} \approx 0$ bedeutet e grosse Vereinfachung und macht die Formeln davon unabhängig, ob die obachtung an der Vorderfläche oder an der Rückfläche der Küvette erfolgt. folgenden wird auch vorausgesetzt, dass die Küvette hinreichend flach ist, mit $(z-z_0)^2 \leq l^2$ gegen R^2 vernachlässigt werden kann. Zur Vereinfachung Schreibweise wollen wir schliesslich die dimensionslosen Grössen

$$a = lk_{\lambda}, \quad \gamma = lk(\lambda''), \quad m = \frac{R}{l} \quad (m^2 \gg 1) \quad (15)$$

führen ($\beta = lk_{\lambda'}$ wurde als verschwindend klein angenommen).

Bei Einführung der neuen Integrationsvariablen

$$u = \frac{z}{l}, \quad v = \frac{s}{l}, \quad \tau = \frac{|z-z_0|}{l} \quad (16)$$

— es ist also $l\tau = z - z_0$ für $0 \leq z_0 \leq z$ und $l\tau = z_0 - z$ für $z \leq z_0 \leq l$ — finden wir da

$$\mu_l = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha}} \int_0^1 e^{-au} \left[\int_0^u \overline{\gamma} I_l d\tau + \int_0^{1-u} \overline{\gamma} I_l d\tau \right] du \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$I_1 = \int_{\tau}^m \frac{e^{-\gamma v}}{v} dv = -Ei(-\gamma\tau) + Ei(-m\gamma), \quad (1)$$

$$I_2 = \tau^2 \int_{\tau}^m \frac{e^{-\gamma v}}{v^3} dv = \frac{1}{2} e^{-\gamma\tau} (1 - \gamma\tau) - \frac{1}{2} \gamma^2 \tau^2 Ei(-\gamma\tau) +$$

$$+ \frac{1}{2} \tau^2 \left[-\frac{e^{-m\gamma}}{m^2} + \gamma \frac{e^{-m\gamma}}{m} + \gamma^2 Ei(-m\gamma) \right],$$

$$I_3 = \tau^4 \int_{\tau}^m \frac{e^{-\gamma v}}{v^5} dv = \frac{1}{4} e^{-\gamma\tau} \left(1 - \frac{1}{3} \gamma\tau + \frac{1}{6} \gamma^2 \tau^2 - \frac{1}{6} \gamma^3 \tau^3 \right) - \frac{1}{24} \gamma^4 \tau^4 Ei(-\gamma\tau) +$$

$$+ \frac{1}{4} \tau^4 \left[e^{-m\gamma} \left(-\frac{1}{m^4} + \frac{\gamma}{3m^3} - \frac{\gamma^2}{6m^2} + \frac{\gamma^3}{6m} \right) + \frac{1}{6} \gamma^4 Ei(-m\gamma) \right].$$

Die Integrale $\iint e^{-au} I_i d\tau du$ lassen sich exakt berechnen; die durch den Querstrich angedeutete »Mittelwertbildung« kann nachher erfolgen. Es ergibt sich, dass μ_1 mit der in [3] angegebenen Grösse α (bzw. dem Wert von α für $\beta = 0$), die im Falle $p = 0$ das Intensitätsverhältnis sekundären und der primären Fluoreszenzstrahlung darstellen würde, identisch ist. Bei μ_2 würde die exakte Integration zu recht komplizierten Ausdrücken führen. Man kann jedoch zeigen, dass es für $m^2 \gg 1$ im allgemeinen genügt, bei der Berechnung dieser Grössen, die in ohnehin eine geringere Rolle als $\mu_1 = \alpha$ spielen, I_1 und I_2 durch die Näherungsfunktion $\frac{1}{2} e^{-1,5\gamma\tau}$ bzw. $\frac{1}{4} e^{-1,5\gamma\tau}$ zu ersetzen. Die so erhaltene Grösse $\mu_2 = 2\mu_3$ wollen wir von nun an mit μ bezeichnen.

Der Ausdruck (12) für p' , in dem nur die depolarisierende Wirkung der sekundären Fluoreszenz berücksichtigt wurde, hat die Form

$$p' = p \frac{1 + \Theta_1}{1 + \Theta_2}, \quad (1)$$

wobei nach (5) Θ_1 den Polarisationsgrad des sekundären Fluoreszenzlichtes in der Beobachtungsrichtung und Θ_2 das Intensitätsverhältnis des zur Beobachtung gelangenden sekundären und primären Fluoreszenzlichtes bedeuten. In dem häufig vorkommenden Fall, in dem sich Θ_1 und Θ_2 nicht als sehr klein gegenüber eins erweisen, hat man auch den Einfluss der *tertiären*, *quaternären* usw. Fluoreszenzen in Betracht zu ziehen. Da die genaue Berücksichtigung ihrer Einflüsse recht schwierig wäre, ist es naheliegend, dieselben unter der Annahme in Rechnung zu tragen, dass sowohl die Intensitäten als auch die Polarisationsgrade der primären, sekundären, tertiären usw. Fluoreszenzstrahlung

netrische Reihen (mit den Quotienten Θ_2 bzw. Θ_1) bilden. Auf Grund dieser Annahme ist an Stelle von (19)

$$p' = p \frac{1 - \Theta_2}{1 - \Theta_1} \quad (20)$$

schreiben.

Auf Grund des oben Gesagten lassen sich unsere Resultate wie folgt zusammenfassen. Der unter den genannten Bedingungen gemessene Polarisationsgrad p' hängt mit dem wahren p gemäss

$$p' = p \frac{1 - P_1 \varkappa - P_2 \mu}{1 - P_3 \varkappa - P_4 \mu} \quad (21)$$

zusammen; dabei sind

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{3}{2} \frac{2 - 2p + p^2}{3 - p}, \quad P_2 = \frac{3}{4} \frac{p(4 - 3p)}{3 - p}, \\ P_3 &= \frac{2}{5} P_4 = \frac{3}{4} \frac{p}{3 - p}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\varkappa = \frac{1}{2} \left\{ \bar{\gamma} Ei(-m\gamma) - \bar{\gamma} Ei(-\gamma) + \bar{\chi}(0, \gamma) + \frac{\chi(a, \gamma) + \psi(a, \gamma)}{1 - e^{-a}} \right\} \quad (23)$$

den in [3] tabellierten Funktionen χ und ψ , ferner

$$\mu = \frac{1}{3} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{a}{1 - e^{-a}} \left[\frac{1 - e^{-(1,5\gamma+a)}}{1,5\gamma + a} + e^{-a} \frac{1 - e^{-(1,5\gamma-a)}}{1,5\gamma - a} \right] \right\}. \quad (24)$$

Die im allgemeinen Fall ziemlich komplizierte Formel (21) vereinfacht für hinreichend kleine a und γ_{\max} (etwa für $a < \frac{1}{2}$, $\gamma_{\max} < 1$) zu der Beziehung

$$\begin{aligned} p' &= p \left\{ 1 - \frac{3}{8(3-p)} \left[(4 - 5p + 2p^2) (\bar{\gamma} Ei(-m\gamma) - \bar{\gamma} Ei(-\gamma)) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{3}{4} (8 - 9p + 2p^2) \bar{\gamma} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (25)$$

von $a (= k_\lambda l)$ unabhängig ist¹.

¹ Die Abweichungen zwischen den nach (25) und (21) berechneten Werten liegen z. B. den ersten drei Messpunkten der in den Figuren 2 und 3 dargestellten Kurven weit unter von p' .

Bei den bisherigen Überlegungen wurde die erwähnte Annahme $p(\lambda) = p(\lambda'')$ verwendet. Ist diese Annahme nicht erfüllt, wie es z. B. bei der Annahme eines ganzen Polarisationsspektrums der Fall ist (wobei die Erregungswellenlänge λ Absorptionsspektralgebiete verschiedener Elektronenübergänge durchläuft), so muss man die bisherige Grösse p sinngemäss entweder durch $p(\lambda) \equiv p_1$ oder durch $p(\lambda'') \equiv p_2$ ersetzen. So erhält man nach längeren Rechnungen an Stelle von (25) die allgemeinere Beziehung

$$p' = p_1 \left\{ 1 - \frac{3}{8(3-p_2)} \left[(4 - 2p_1 - 3p_2 + 2p_1p_2) \overline{(\gamma Ei(-m\gamma))} - \overline{(\gamma Ei(-\gamma))} + \frac{1}{4}(24 - 8p_1 - 19p_2 + 6p_1p_2)\bar{\gamma} \right] \right\},$$

die die Bestimmung des wahren Polarisationsgrades $p_1 = p(\lambda)$ ermöglicht, wenn man vorher p_2 unter Anwendung eines entsprechend langwelligen Erregungslichtes auf Grund von (25) bestimmt hat.

Schliesslich wollen wir bemerken, dass die Endresultate (21), (25) (26) auch dann gelten, wenn man, statt mit einem Parallellichtbündel, Querschnitt $R^2\pi$ zu erregen und eine kleine mit ihm koaxiale Fläche $R_0^2\pi$ ($\ll 1$) zu beobachten (Fall a), unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Bündel vom Querschnitt $R_0^2\pi$ erregt und eine Fläche $R^2\pi$ beobachtet (Fall b). Die letztere Methode kann in einigen Fällen vorteilhafter sein.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse

Zur Prüfung der Theorie haben wir Polarisationsmessungen an verschiedenen Fluoresceinlösungen mit Hilfe photoelektrischer Einrichtungen durchgeführt, wobei ein Teil unserer Versuche unter Verwendung eines schon früher beschriebenen [6] Apparats (Apparat I) von dem WILLE-SPEKTOROWSKI Typus und ein anderer Teil mittels einer neuen Anordnung (Apparat II), die kürzlich in unserem Institut konstruiert wurde [8], erfolgte. Im Falle beider Messrichtungen wurde die Parallelität des Erregungslichtes und die des zu beobachtenden Fluoreszenzlichtes mit Hilfe von Diaphragmen weitgehend verwirklicht. Durchwegs haben wir eine longitudinale Beobachtung — auf der Rückfläche — verwendet. Bei allen unseren Versuchen diente als erregende Lichtquelle eine Quecksilberhochstdrucklampe (HBO 500), aus deren Licht ein Interferenzfilter SIF 436 ein schmales Band um $436 m\mu$ aussonderte. Das gekreuzte Filter — das nur Wellenlängen λ' , für die $\beta \approx 0$ war, durchliess — wurde bei beiden Messmethoden so gewählt, dass der von den es durchdringenden Spuren des Erregungslichtes herrührende systematische Fehler sicher kleiner als 1% gemessenen Polarisationsgrads war. Vom experimentellen Gesichtspunkt

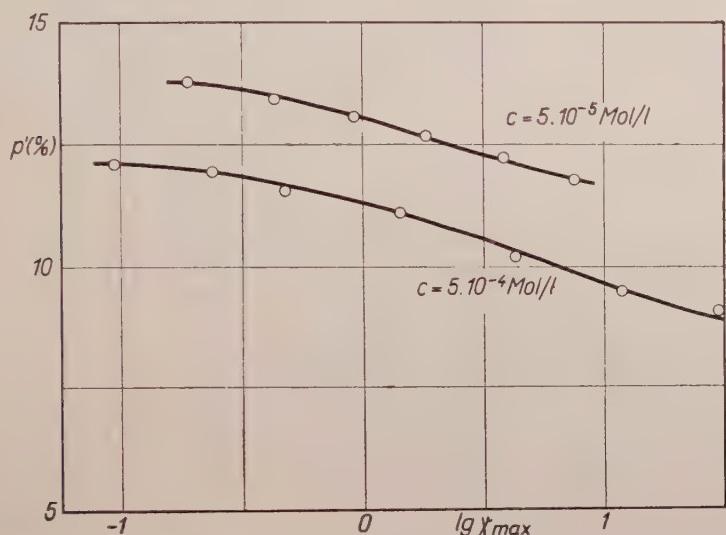


Fig. 2 Messergebnisse (○) und theoretische Kurven für die Schichtdickenabhängigkeit des gemessenen Polarisationsgrades p' bei Fluoresceinlösungen mit 56% Glyceringehalt ($\gamma_{\max} = k_{\lambda''_{\max}} \cdot l$)

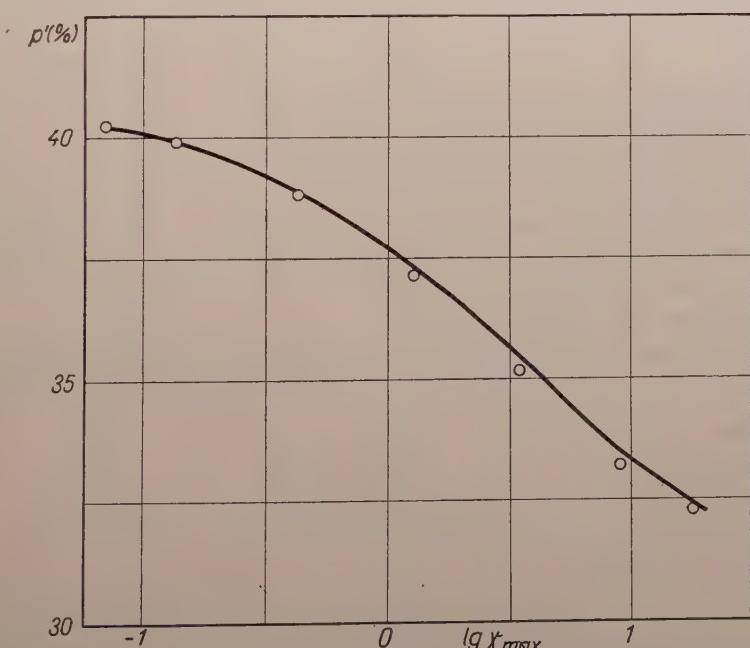


Fig. 3 Messergebnisse (○) und theoretische Kurve für die Schichtdickenabhängigkeit des gemessenen Polarisationsgrades p' bei einer Fluoresceinlösung mit 95% Glyceringehalt ($\gamma_{\max} = k_{\lambda''_{\max}} \cdot l$)

schien es zweckmässig, bei dem Apparat I den Fall a und beim Apparat II den Fall b zu wählen (s. Ende von § 2), R betrug in beiden Fällen 0,8 cm, die Schichtdicke variierte von 0,001 cm bis 0,8 cm.

Fig. 2 stellt den gemessenen Polarisationsgrad als Funktion von $\lg \gamma_{\text{r}}$ für zwei weniger zähe glycerin-wässrige Fluoresceinlösungen der Farbstoffkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l dar. (Es waren: Temperatur 30 Dichte 1,177 bzw. 1,223 g cm⁻³, Zähigkeit 0,1234 bzw. 0,1285 Poise, NaOH-Gehalt 3 Gewichtsprozente). Die auf Grund der für diese Lösungen aufgenommenen Absorptions- und Emissionsspektren ($k_{\lambda} = k_{436} = 0,656 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\lambda^{\text{max}}} = k_{495} = 9,54 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $k_{\lambda} = 6,56 \text{ cm}^{-1}$ und $k_{\lambda^{\text{max}}} = 95,4 \text{ cm}^{-1}$) und im wesentlichen nach [9] bestimmten absoluten Quantenausbeute — unter Anwendung des auf den spektralen Verlauf der Quantenausbeute $\eta(\lambda'')$ sich beziehenden WAWILOWSchen Gesetzes [10] — gewonnenen theoretischen Kurven stimmen mit den mittels Apparats I erhaltenen Messergebnissen recht gut überein, und dementsprechend führen alle p' bei den einzelnen Lösungen zu praktisch denselben Werten von p . Für p ergab sich bei der Lösung kleiner Konzentration $p = 14,19\%$ und bei der konzentrierteren Lösung der wegen der Konzentrationsdepolarisation kleinere Wert $p = 12,40\%$.

Um die Richtigkeit der Beziehung (21) auch für eine zähtere Lösung nachzuprüfen, haben wir (mit Hilfe des Apparats II) Messungen auch an glycerin-wässrigen Fluoresceinlösungen mit dem Glyceringehalt von 95 Volumenprozenten und mit der Farbstoffkonzentration $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l durchgeführt (Messtemperatur: 30° C; weitere Daten waren: Dichte 1,2645 g cm⁻³, Zähigkeit 5,8426 Poise, NaOH-Gehalt 3 Gewichtsprozente, $k_{\lambda} = 2,132 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\lambda^{\text{max}}} = k_{500} = 28,00 \text{ cm}^{-1}$). Die Messergebnisse sind in Fig. 3 ersichtlich. Die theoretische Kurve, bei deren Berechnung — infolge der mit der Erhöhung der Viskosität festgestellten Verschiebung des Absorptions- uns Emissionspektrums — andere Funktionen $k(\lambda'')$, $f(\lambda'')$ und $\eta(\lambda'')$ als vorher zugrunde gelegt werden mussten — zeigt auch in diesem Fall eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Alle diese Resultate weisen darauf hin, dass der wahre Polarisationsgrad auf Grund von (21) auch bei der Verwendung grösserer, also vom experimentellen Standpunkt aus günstigerer Schichtdicken genau bestimmt werden kann.

LITERATUR

1. С. И. Вавилов, ДАН СССР, **16**, 263, 1937.; Собрание сочинений, Bd. **2**, S. 22, Москва—Ленинград, 1952.
2. М. Д. Галанин, Труды физ. Инст. им. Лебедева, **5**, 341, 1950.
3. A. BUDÓ und I. KETSKEMÉTY, Journ. Chem. Phys., **25**, 595, 1956., Acta Phys. Hung., **207**, 1957.
4. В. Л. Лёвшин, Фотолюм. жидкких и тв. веществ, S. 124, Москва—Ленинград, 1955.
5. A. JABLONSKI, Z. Physik, **96**, 236, 1935.
6. I. KETSKEMÉTY und L. SZALAY, Acta Phys. Hung., **5**, 305, 1955.

- Tn. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Wandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
 I. KETSKEMÉTY, L. GARGYA und E. SALKOVITS, Acta Phys. et Chem. Szeged. (Im Erscheinen.)
 A. BUDÓ, J. DOMBI und L. SZÖLLŐSY, Acta Phys. et Chem. Szeged, 2, 18, 1956.
 S. I. WAWILOW, Z. Physik, 42, 311, 1927.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

А. БУДО, И. КЕЧКЕМЕТИ, Э. ШАЛЬКОВИЧ и Л. ГАРДЬЯ

Р е з ю м е

В результате исследования, связанного с деполяризующим действием вторичной флуоресценции удалось найти аналитическое выражение относительно действительной и измеренной степени поляризации света флуоресценции оптически неактивных и изотропных растворов. Степень поляризации излучения в принципе более точно определяется с помощью полученных соотношений, что дает возможность сделать более тонкие молекулярно-физические выводы из результатов измерений поляризации.

Выведенное соотношение хорошо согласуется с результатами фотоэлектрических измерений авторов.

INVESTIGATION OF THE URANIUM CONTENT OF COAL ASHES WITH NUCLEAR EMULSION

By

E. BUJDOSÓ*, L. MEDVECZKY and A. SZALAY

INSTITUTE OF NUCLEAR RESEARCH OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, DEBRECEN

(Received 23. VIII. 1957)

Ashes of pulverized uraniferous brown coals were embedded in nuclear emulsion. We examined the active grains, and compiled statistics according to shape and number of the emitted tracks. The grains fused into spherical shapes are the carriers of the greater part (70,6%) of the total activity. The average uranium concentration of the spherical grains in our test substance was 0,65%.

Our investigations on the uranium content of Hungarian brown coals are closely connected with a research work of wider scope carried out first by the Institute of Experimental Physics of the University Debrecen and continued later by the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences Debrecen, established in 1954. These investigations [1—11] have for several years been systematically directed by one of the authors (A. SZALAY).

Departing from research methods so far applied, we are reporting in this paper on investigations with the photographic emulsion method. In some respects, this method has great advantages, of which we have quite profitably availed ourselves. The track of each α -particle emitted from grains of the substance embedded in the photoemulsion and containing radioactive materials becomes observable under the microscope. If we wait for a few weeks after the embedding and develop the plate only then, the sensitivity of the method strongly increases and individual observation of α -particles becomes practicable. Under the microscope not only the track, but also the grain becomes visible from which the track originates. Thus the method affords an opportunity even for morphological determinations.

This investigation had for its scope to decide whether the uranium content is uniformly distributed or whether it is present in a higher concentration in some morphologically describable grain types when uraniferous coal is burned in a powdered form and the ash grains obtained placed under the microscope, which enables discrimination of each individual grain.

For our tests we used ashes of pulverized coal from Ajka. When viewed under microscope, the grains of ashes may be roughly divided into two groups: regular and spherical-shaped ones. Melting point of the coal particles corres-

* Now at the Hungarian Research Institute for Non-Ferrous Metals, Budapest.

ponding to the latter is lower than the temperature of the interior of the furnace. This is the reason why they melt into spherical shapes.

We embedded the ashes in the nuclear emulsion by using the double layer method of the autoradiographic technique. The only difference was that we applied liquid emulsion as the top layer. The emulsions were prepared at the Forte Industrial Research Laboratory of Photochemistry of Vác (Hungary) [12, 13].

The ashes to be tested were sprinkled over a horizontally placed emulsion of 100 μ thickness coated on a glass-plate support which was swelled by hand. Then the emulsion for the top layer, previously kept at 5°C, was heated and poured on it in a layer of 40—50 μ thickness and finally dried by a cold air current. The sandwich was developed 100 days later, in ID 19 developer. The fading of silver grains during such a long exposure time is especially significant, and this is why we found tracks of various grain density.

The sandwiches were evaluated by a C. Zeiss LgOG microscope at 200 magnification.

The problems we wanted to solve by microscopic investigations, were the following:

1. which ash grains contain radioactive substances,
2. what percentage of the total activity is present in a certain type of ash grain,
3. what is the concentration i. e. uranium content of the individual ash grains?

For active ash grains we compiled statistics according to colour, shape and number of emitted tracks. The number of tracks which could be determined means a lower limit, because some of the tracks are obscured by the opaque grains. Besides, when grains have greater size, it may also occur that the whole track is included in the grain. We distinguished grains of spherical and irregular shapes. Within these categories, there were translucent and opaque ones. The classification according to shape was very strict and only grains of exactly circular cross section were classified as regular, since we found among the irregular active grains a considerable number of grains partly fused or spheres to which other smaller or larger ones of irregular shape were adhering. This examination yielded data for the distribution of the activity of grains (Table I).

The grains fused into spherical shapes are the carriers of the greater part of total activity (70,6 %) and the average number of tracks issuing from one grain is 9,6 % higher. 66,23% of the total activity is found in the opaque spheres which amounts to 93,82 % of the total activity possessed by spheres. We further made investigations to ascertain, what percentage of the grains, fused into spheres, is radioactive. Using a magnification of 330 times, we observed 80 fused grains in 500 microscopic fields, under the square network placed into the ocular. Out of this number, we found 621 active grains after 100 days of irra-

Table I
Distribution of activity in ash grains after an exposition of 100 days

Ash grain	Number of grains examined	Number of tracks emitted by ash grains	Average number of tracks [track/grain]	Percentage of activity [number of tracks / numb. of all tracks]
here	opaque	723	3658	66,23
	translucent	37	241	4,36
regular	opaque	332	1552	28,10
	translucent	15	72	1,30

on. The quantity of uranium in grains not showing any α -track is less than $5 \cdot 10^{-12}$ g, supposing that the uranium is in radioactive equilibrium with daughter products. The uranium content of 75 % of the spherical grains fitting at least one α -track is higher than this.

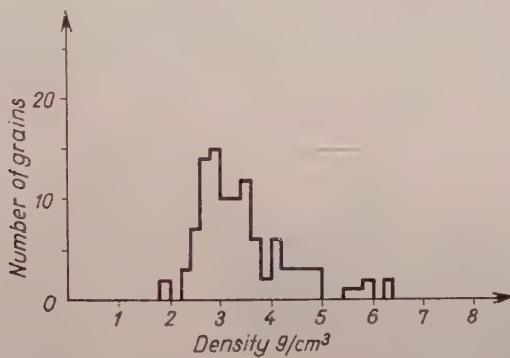


Fig. 1. Distribution of the density of grains fused into spheres

According to our measurements, the fused grains carry the greater part of the activity. The further aim of our investigation was to determine their uranium concentration. For this purpose we had to determine the density of the grains. For a preliminary inquiry, we made sedimentation tests in bromoform under the microscope. The majority of spherical grains sank in bromoform, their density is larger than $2,9\text{ g}/cm^3$. We repeatedly ascertained that grains remaining on the surface either contained gas bubbles, or had irregular grains of lower density adhering to them. The density of spherical grains with higher values than $2,9\text{ g}/cm^3$ was measured by Stokes law, determining their rate of sedimentation in pure glycerin. The viscosity of the glycerin was 12 Poise, at 20°C . The determination of the diameter and the rate of sedimentation was carried out by a horizontally placed microscope of 216 times magnification, in a special cuvette. The error was comparatively great (15%) owing to diffraction by the edges of the grains and the difficulty to determine the diameter

during the motion of the grains. For the same reason, we could obtain reliable values only for grains of diameters greater than 25μ . The result of the measurements made on 100 grains is shown in Fig. 1. The density of the majority of grains fused into spheres is ranging from 2,6 to $3,6 \text{ g/cm}^3$.



Fig. 2a. Microphotograph made from ash grains embedded in nuclear emulsions



Fig. 2b. Microphotograph made from ash grains embedded in nuclear emulsions

Figures 2a—c are microphotographs made of active ash grains. It is clearly seen that the majority of irregular grains is inactive. By the number of α -tracks we were able to estimate the uranium content of grains. (In the photograph, some of the tracks are not visible on account of the small depth of the focus). The number of tracks counted under the microscope is — for reasons already men-

ned — the minimum value, thus the quantity of uranium determined in em should be regarded as lowest estimate. The diameter, mass (calculated m an average density of 3 g/cm³) and uranium concentration of grains seen the Figures are recorded in Table II.

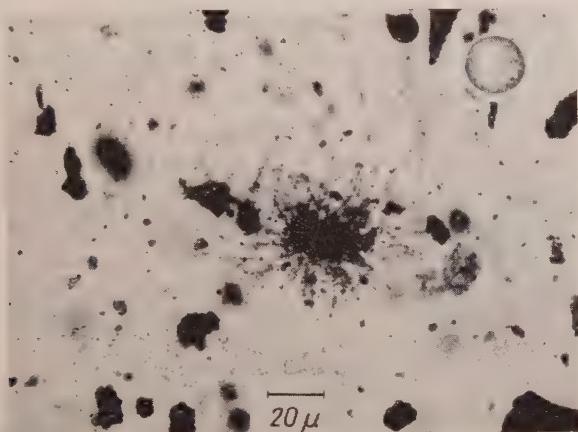


Fig. 2c. Microphotograph made from ash grains embedded in nuclear emulsions

Table II
Uranium concentration of active ash grains presented in Figures 2a—c

Fig.	Number of tracks	Diameter of grains in μ	Mass of grains 10^{-9} g	In case of pure U		In equilibrium of disintegration	
				quantity of U 10^{-9} g	percentage of U concentration	quantity of U 10^{-9} g	percentage of U concentration
2a	13	23	19,1	0,060	0,31	0,015	0,08
2b	24	19	10,7	0,108	1,01	0,027	0,25
2c	>50	12	2,7	>0,228	>8,44	>0,057	>2,11

Analytic investigations [10] proved that the activity of coal ashes is due to uranium, and they either contain no thorium at all, or if they do, it is at best 0—4%. Even this latter value is rare. Consequently, we have not taken thorium into consideration when making our calculations.

For the uranium concentration we give two values. We obtained a minimum value by supposing the uranium in the grain to be in equilibrium of disintegration and supposing the recorded α -tracks to be emitted by the UI, UII, Ra, Rn, RaA, RaC and RaF. On the other hand, we obtained a maximum value by ignoring the equilibrium of disintegration and supposing only the presence of the UI and UII α -tracks.

Furthermore, we estimated the average U concentration of the spherical grains. Distribution of the diameter was determined by measuring 828 grains (Fig. 3). The diameter occurring most frequently was about 12μ . The average number of tracks emitted by one grain was 5,13 (Table I). The calculations were based on an average density of $3,0 \text{ g/cm}^3$ and the assumption that the uranium content of 25 % of the grains was negligible (less than $1,15 \cdot 10^{-12} \text{ g}$). We found the average uranium concentration of the spherical grains in our test substance to be 0,65 % for pure uranium, and 0,16 % when taking the equilibrium of disintegration into account.

SZALAY and ALMÁSSY [10, 11] have ascertained that uranium is in radioactive equilibrium in coal and thus presumably, it is in equilibrium in the ash.

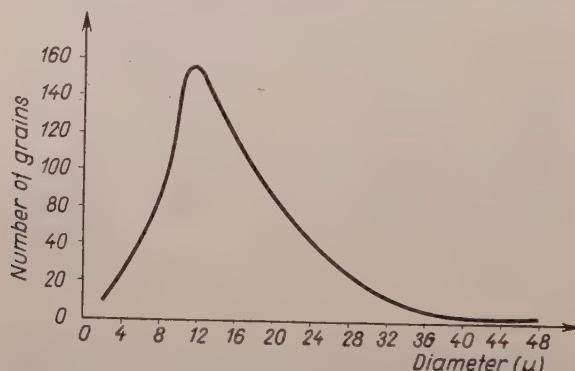


Fig. 3. Distribution of the diameter of grains fused into spheres

too. Therefore the reported values for the equilibrium of disintegration of uranium concentrations seem to be more reliable.

Summing up, we may state that in the ashes of pulverized uraniferous coals, uranium is mostly contained by the ash grains fused into spheres, which have a lower melting point. — Our next task is going to be the chemical and mineralogical determination of these ash grains.

We are greatly indebted to Dr. A. POLSTER (Forte Industrial Research Laboratory of Photochemistry) for the preparation of the emulsion. Likewise the valuable help given by Miss FR. JOST and Mrs. E. MEDVECZKY in the microscopic measurements is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. S. SZALAY, A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése, **1**, 5, 1948.
2. A. FÖLDVÁRI, A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése, **10**, 35, 1948.
3. A. SZALAY, Nature, **162**, 454, 1948.
4. S. SZALAY and A. FÖLDVÁRI, MTA Matematikai és Természettud. Oszt. Közl., **1**, 60, 1951.
5. A. FÖLDVÁRI, MTA Műszaki Tudományok Osztályára Közleményei, **5**, 11, 1952.
6. S. SZALAY, MTA Műszaki Tudományok Osztályára Közleményei, **5**, 167, 1952.
7. A. SZALAY, Acta Geologica, **2**, 299, 1954.
8. S. SZALAY, MTA III. Matematikai és Fizikai Oszt. Közl., **4**, 327, 1954.

- S. SZALAY, Magyar Kémikusok Lapja, **II**, 203, 1956.
 Gy. ALMÁSSY, Magyar Kémikusok Lapja, **II**, 206, 1956.
 S. SZALAY and Gy. ALMÁSSY, MTA Kémiai Oszt. Közl., **8**, 33, 1956.
 A. POLSTER, Magyar Kémikusok Lapja, **II**, 109, 1956.
 L. MEDVECZKY and A. POLSTER, MTA III. Matematikai és Fizikai Oszt. Közl. **7**, 145, 1957 and Acta Physica Hung. **VIII**, 211, 1957.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА В ЗОЛАХ УГЛЕЙ

Э. БУЙДОШО, Л. МЕДВЕЦКИЙ А. САЛАИ

Резюме

Методом фотоэмulsionи были исследованы активности зол разных углей. Мелкие частицы золы рассматривались под микроскопом; наблюдались две группы частиц: шарообразные частицы и частицы, имеющие неправильные формы. Шарообразные частицы имеют более низкую точку плавления по сравнению с температурой пространства рения котла, поэтому стали шарообразными.

Частицы золы вводились в ядерную эмульсию, изготовленную фотохимической исследовательской лабораторией завода Фортз. После проявления фотоэмulsionи издались трэки. Ряд исследований показал, что 70,6% от всей активности принадлежит шарообразным продуктам. Нами были проведены измерения по определению распределения диаметров и плотностей частиц.

Активность обнаружена в 25⁰ от шарообразных частиц, отношение трэков к частям в среднем 5,13 $\frac{\text{трек}}{\text{частица}}$. На основе наших измерений получилось среднее значение плотности частиц $3,02^2 \text{ см}^3$, среднее значение диаметра 12μ . Таким образом можно определить среднюю концентрацию урана в шарообразных частицах.

Содержанием тория в частицах можно пренебречь, поскольку аналитические исследования показали, что концентрация тория по крайней мере $10^{-4}\%$. Если предполагаем, что активность частиц вызвана лишь присутствием урана, концентрация урана 0,65%, при равновесном распаде 0,16%. Исследования Салаи и Алмашши показывают, что уран в золе находится в равновесии со своими продуктами распада, поэтому можно предполагать, что это имеет место и в золе, значит, 0,16% является наиболее вероятным значением.

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER KONZENTRATION UND DER BEWEGLICHKEIT DER LADUNGSTRÄGER IN GEMISCHTEN HALBLEITERN

Von

L. GOMBAY, J. GYULAI und J. LÁNG

I INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(Vorgelegt von A. Budó. — Eingegangen 26. VIII. 1957)

Es wurde eine Methode entwickelt, die durch Messung der Leitfähigkeit, der Hall-Konstante, der Thermokraft und der in einem transversalen Magnetfeld entstehenden Widerstandsänderung des gemischten Halbleiters die Bestimmung der Konzentrationen und Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen ermöglicht. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde durch einige an Ferrosilizium mit 97,70% Siliziumgehalt ausgeführten Messungen nachgeprüft.

§ 1. Einleitung

Bei reinen Überschuss- und Defekthalbleitern kann man aus ihrem Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern einerseits auf den Typ des Leitungsmechanismus, andererseits — mit Hilfe wohlbekannter Zusammenhänge — auf die Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger folgern.

Im Falle der gemischten Halbleiter lässt sich der Typ der Majoritätsträger wohl aus dem Vorzeichen der Hall-Spannung als aus demjenigen der Thermokraft leicht bestimmen, die Berechnung der Konzentration und Beweglichkeit der zweierlei Ladungsträger ist aber nicht so einfach. Bereits früher haben wir uns mit dieser Frage beschäftigt [1] und haben dieses Problem im Falle des misch leitenden Ferrosiliziums — unter stark vereinfachenden Voraussetzungen — gelöst. Um die Schranken unserer früheren Methode vermeiden zu können, haben wir nach einem solchen Verfahren gesucht, das keine vereinfachenden Voraussetzungen enthält und auch für jede Art gemischter Halbleiter gültig ist.

§ 2. Theoretische Bemerkungen über das Verfahren

Der Grundgedanke unseres Verfahrens ist ähnlich dem, den früher MADELUNG und H. WELKER angegeben haben [2], und beruht auf Beziehungen, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ , der Hall-Konstante R , der im transversalen Magnetfeld entstehenden relativen Widerstandsänderung $\Delta\varrho/\varrho_H$ und der Thermokraft φ von den Konzentrationen der Elektronen und Defektelektronen (n bzw. p) sowie ihre Beweglichkeiten (μ_n bzw. μ_p) ausdrücken.

Die ersten drei der erwähnten Zusammenhänge lauten für gemischte Halbleiter :

$$\sigma = e (\mu_n n + \mu_p p),$$

$$R = - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{e} \frac{\mu_n^2 n - \mu_p^2 p}{(\mu_n n + \mu_p p)^2},$$

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_H} = \left(\frac{3\pi}{8} \right)^2 H^2 \left\{ \frac{4}{\pi} \frac{\mu_n^3 n + \mu_p^3 p}{\mu_n n + \mu_p p} - \left(\frac{\mu_n^2 n - \mu_p^2 p}{\mu_n n + \mu_p p} \right)^2 \right\},$$

wobei e die Elementarladung und H die magnetische Feldstärke bedeutet.

Was die Formel der Thermokraft betrifft, haben wir darin — von MADOLUNG und WELKER abweichend — auch die von der Kristallstruktur abhängigen Glieder in Betracht gezogen, d. h. wir haben diese Beziehung in der von V. JOHNSON und K. LARK-HOROVITZ ableiteten Form verwendet [3] :

$$\varphi = \frac{k}{e} \frac{A (\mu_p p - \mu_n n) + \mu_n n \ln \frac{n}{n_0} - \mu_p p \ln \frac{p}{p_0}}{\mu_n n + \mu_p p}$$

mit

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k T}{h^2} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad p_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k T}{h^2} \right)^{1/2};$$

dabei sind m_n^* bzw. m_p^* die effektive Masse der Elektronen bzw. Defektelelektronen, h und k die Plancksche bzw. Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur.

Die Rolle des Faktors A , der auch im für Halbleiter gültigen Wiedemann-Franzschen Gesetz auftritt, wurde durch die Untersuchungen von T. A. KOTOROWA klargestellt [4], die zu quantitativen Aussagen über diesen Faktor geführt haben : sein Zahlenwert soll für Ionenkristalle zwischen 2,5 und 3, für Valenzkristalle zwischen 2 und 4 liegen.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, aus den Gleichungen (1)–(4) die vier unbekannten Größen zu berechnen bzw. durch die messbaren Größen σ , R , $\Delta \varrho / \varrho_H$, φ auszudrücken.

Nach elementaren aber ziemlich langwierigen Rechnungen erhält man mit Hilfe der ersten drei Gleichungen aus (4) für μ_p die folgende implizite Gleichung

$$\left(A + d - \ln \frac{a (\mu_p + a b)^4}{n_0 \sum_{i=0}^4 a_i \mu_p^i} \right) (a^2 \mu_p^2 + 2 a^3 b \mu_p) - \frac{\pi}{4} a^2 (A - d) (a^2 b^2 + c) +$$

$$+ a^4 b^2 \left[2 A - \ln \frac{a (\mu_p + ab)^4}{n_0 \sum_{i=0}^4 a_i \mu_p^i} \right] + \left[\frac{\pi}{4} a^2 c + \right. \\ \left. + \left(\frac{\pi}{4} - 1 \right) a^4 b^2 \right] \ln \frac{\frac{\pi}{4} ac + \left(\frac{\pi}{4} - 1 \right) a^3 b^2}{p_0 \left[\mu_p^3 + 2 ab \mu_p^2 + \frac{\pi}{4} (a^2 b^2 + c) \mu_p \right]} = 0 \quad (5)$$

mit den Abkürzungen :

$$a = \frac{\sigma}{e}, \quad b = -R \frac{8}{3\pi} e, \quad c = \frac{A \varrho}{\varrho_H} \left(\frac{8}{3\pi} \right)^2 \frac{1}{H^2}, \quad d = \varphi \frac{e}{k}, \\ a_0 = \frac{\pi^2}{16} ab (a^2 b^2 + c)^2, \quad a_1 = \frac{3}{4} \pi a^2 b^2 (a^2 b^2 + c) + \frac{\pi^2}{16} (a^2 b^2 + c)^2, \\ a_2 = (2 + \pi) a^3 b^3 + \pi abc, \quad a_3 = \left(3 + \frac{\pi}{4} \right) a^2 b^2 + \frac{\pi}{4} c, \quad a_4 = ab.$$

Bestimmt man μ_p aus dieser Gleichung, so sind dadurch auch die übrigen drei gesuchten Größen gegeben :

$$p = \frac{\frac{\pi}{4} ac + \left(\frac{\pi}{4} - 1 \right) a^3 b^2}{\mu_p^3 + 2 ab \mu_p^2 + \frac{\pi}{4} (a^2 b^2 + c) \mu_p}, \quad (6)$$

$$n = \frac{(a - \mu_p p)^2}{\mu_p^2 p + a^2 b}, \quad (7)$$

$$\mu_n = \frac{a - \mu_p p}{n}. \quad (8)$$

Die Gleichung (5) lässt sich im allgemeinen nur durch Näherungsmethoden lösen, bei einigen konkreten Anwendungen jedoch — wenn die Größenordnungsdifferenz der Glieder dies erlaubt — sind erhebliche Vernachlässigungen möglich. Für $n \gg p$ bzw. $n \ll p$ gehen praktisch die Gleichungen (5)–(8) in die bei der reinen Überschuss bzw. Defektleitung gültigen Formeln über.

Es sei nebenbei bemerkt, dass man aus den Gleichungen (1)–(3) im Falle $n \gg p$ die bekannte [5] Beziehung

$$\mu_H = R \cdot \sigma = \left(\frac{\pi}{4 - \pi} \right)^{1/2} H^{-1} \left(\frac{A \varrho}{\varrho_H} \right)^{1/2}$$

für die Hall-Beweglichkeit μ_H erhält.

§ 3. Messmethode und Messergebnisse

Um ein experimentelles Beispiel für die Anwendung des oben entwickelten Verfahrens zu geben, haben wir Proben aus Ferrosilizium mit 97,70 % Siliziumgehalt und mit den Abmessungen $40 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0,6 \text{ mm}$ untersucht.

Die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit und der in einem transversalen Magnetfeld entstehenden Widerstandsänderung wurden mit Hilfe

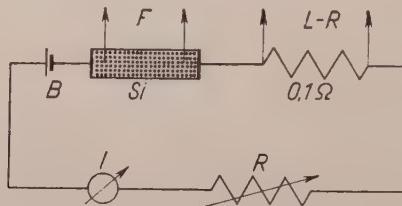


Fig. 1

in Fig. 1 skizzierten Messanordnung durchgeführt. Die Spannungen, die an den Sonden der Probe bei konstanter Stromstärke entstanden, wurden mittels eines Feussner-Kompensators F gemessen. Zur Konstanthaltung des Stromdienstes diente ein Widerstand R, in dem die an den Enden eines anderen Widerstandes von $0,1 \Omega$ entstehende Spannung mit Hilfe eines Lindeck-Rothe-Kompensators LR kontrolliert wurde. Die gemessenen Werte betrugen

$$\sigma = 55,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}; \Delta \rho / \rho_H = 1,32 \cdot 10^{-3} \quad (H = 9000 \text{ Gauss}).$$

Der Hall-Effekt wurde nach der Skizze der Fig. 2 gemessen. Diese wurde von FR. KOLAČEK und E. ENGELHARD eingeführte Messungsmethode ermöglicht.

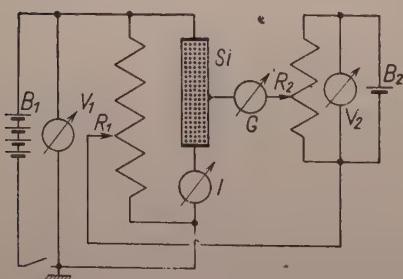


Fig. 2

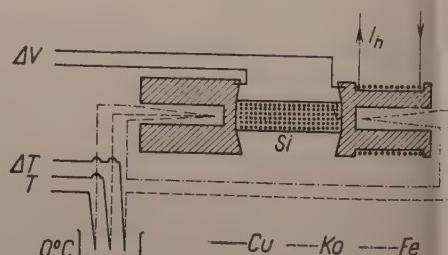


Fig. 3

das rasche und genaue Auffinden der Potentialgleiche, wodurch die Genauigkeit der Messung bedeutend erhöht wird. Bei unseren Untersuchungen waren die Intensität des durch das Silizium fliessenden Stromes $i = 50 \text{ mA}$, die ma-

tische Feldstärke $H = 9000$ Gauss, die mit Feussner-Kompensator gemessene Hall-Spannung $V_H = 1,88 \cdot 10^{-4}$ Volt. Aus diesen Daten ergibt sich die Hallkonstante zu

$$R = 2,51 \text{ cm}^3/\text{Coul.}$$

Die Messung der Thermokraft wurde mit Hilfe der in Fig. 3 schematisch dargestellten Anordnung [8] ausgeführt. Die Messtemperatur T sowie der Temperaturunterschied ΔT an den Enden der Probe wurden mit dem in der Figur ersichtlichen kombinierten Fe-Ko Thermoelement gemessen; zur Bestimmung von T haben wir ein kalibriertes Zeigergalvanometer, für die Messun-

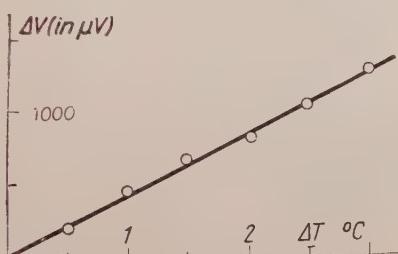


Fig. 4

n von ΔT sowie für die der Thermokraft Feussner-Kompensatoren benutzt. Auf Grund der bei verschiedenen ΔT erhaltenen Messresultate, die in Fig. 4 sichtlich sind, berechnet sich die Thermokraft unseres Siliziums zu

$$\varphi = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ Volt/Grad.}$$

Die Vorzeichen von R und φ waren positiv, d. h. in unserem Falle stellen die Elektronen die Majoritätsträger dar. Zusammenfassend geben wir die Resultate unserer an Silizium durchgeführten Messungen in Tab. 1 wieder.

Tabelle 1

σ	R	$\Delta e/e_H$	φ
$55,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$2,51 \text{ cm}^3/\text{Coul.}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$4,25 \cdot 10^{-4} \text{ Volt/Grad}$

§ 4. Diskussion

Mit Hilfe der in Tab. 1 angegebenen Werte und mit dem gewählten Wert A von $A^1)$ konnte die Lösung der Gl. (5) numerisch approximiert werden. So

¹⁾ Ändert man den Zahlenwert von A um $\pm 0,5$, so entsteht eine Änderung von rund 10% in den Beweglichkeiten. Für $A > 3,1$ gibt es keine reelle Lösung der Gl. (5), d. h. der von der Kristallstruktur abhängigen Grösse A muss für unser Silizium unter 3,1 liegen.

erhielten wir

$$\mu_p = 150 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

und dann auf Grund von (6)–(8)

$$p = 3,48 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3},$$

$$n = 8,22 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3},$$

$$\mu_n = 213 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

ferner $\mu_n/\mu_p = 1,42$.

Für die Hall-Beweglichkeit ergibt sich aus unseren Messresultaten der Wert $\mu_H = R \cdot \sigma = 139,3 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, dieselbe Grösse μ_H kann aber auch mit Hilfe der erhaltenen mikroskopischen Beweglichkeiten μ_n , und der Ladungsträgerkonzentrationen n , p berechnet werden. Aus (1) und (2) erhält man nämlich die Beziehung

$$\mu_H = \frac{3\pi}{8} \frac{\mu_p^2 p - \mu_n^2 n}{\mu_p p + \mu_n n},$$

auf deren Grund $\mu_H = 140 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ folgt, in guter Übereinstimmung mit dem unmittelbar gemessenen Wert; dies weist auf die Zuverlässigkeit unserer Methode hin.

Wir merken noch an, dass wir das Verfahren auch an Messergebnissen anderer Forscher geprüft haben. So folgt z. B. aus den Messdaten von J. Folger [9] für das Präparat $\text{La}_{0,9} \text{ Sr}_{0,1} \text{ MnO}_3$:

$$n = 7,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3},$$

$$p = 8,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3},$$

$$\mu_n = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

$$\mu_p = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1};$$

dies sind Werte, die als durchaus vernünftig erscheinen.

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. Budai, dem Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

LITERATUR

- L. GOMBAY und J. LÁNG, Fizikai Szemle, **4—5—6**, 1, 1952.
 O. MADELUNG und H. WELKER, Zs. f. angew. Phys., **5**, 12, 1953.
 V. A. JOHNSON und K. LARK—HOROVITZ, Phys. Rev., **92**, 226, 1953.
 T. A. Конторова, ЖТФ, **24**, 1291, 1954.
 I. ESTERMANN und A. FONER, Phys. Rev., **79**, 265, 1950.
 Fr. KOLAČEK, Ann. d. Phys., 4. Folge, **39**, 1491, 1912.
 E. ENGELHARD, Ann. d. Phys., 5. Folge, **17**, 501, 1933.
 U. WINKLER, Helv. Phys. Acta, **28**, 633, 1955.
 Semiconducting Materials, S. 162. Butterworths Publ. Ltd., London, 1951.

Б ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА

Л. ГОМБАЙ, Й. ДЬЮЛАИ и Й. ЛАНГ

Резюме

Разработан такой метод, который дает возможность определить концентрацию электронов и дырок в полупроводниках смешанного типа, из измерений проводимости, константы Холла, термоэлектродвижущей силы, и изменения сопротивления в поперечном магнитном поле. Применимость метода проверялась несколькими измерениями на германии с содержанием кремния 97,70%.

EINE NEUE KERNPHYSIKALISCHE EMULSION FORTE P/22

(HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN)

Von

L. MEDVECZKY

und

A. POLSTER

INSTITUT FÜR ATOMKERNFORSCHUNG
DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN, DEBRECEN

INDUSTRIELLES PHOTOCHEMISCHES
FORSCHUNGSINSTITUT FORTE, VÁC

(Vorgelegt von A. Szalay, — Eingegangen 13. V. 1957)

Es wurden die Faktoren, die bei der Herstellung der kernphysikalischen Emulsionen eine Rolle spielen, untersucht. Auf Grund der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde eine Kernspuremulsion hergestellt, deren Empfindlichkeitsgrenze für Elektronen 30 keV ist.

Die kernphysikalische Photoemulsion ist in erster Reihe als Ergebnis der Arbeit von C. F. POWELL und seinen Mitarbeitern unter die quantitativen Instrumente der Kernphysik getreten. Sie kann bei allen Messungen verwendet werden, bei welchen auch die anderen kernphysikalischen Methoden nutzt werden, besonders aber in den Fällen, wo

a) die zeitliche Aufeinanderfolge der auftretenden Ereignisse nicht den Gegenstand der Beobachtung bildet,

b) die Strahlungsintensität sehr klein ist und deshalb eine lange Exposition benötigt wird (z. B. kosmische Strahlung),

c) weiterhin, wenn es sich um Untersuchungen an in erster Linie Teilchen grosser Energie handelt, für die man ein kleinemengiges, sehr empfindliches Material, das in einem kleinen Volumen Platz findet, braucht, und

d) man die Lage der Spur, die durch die Teilchen angezeigt wird, genau kennen muss (z. B. Neutronenergiemessung mit Hilfe der Rückstossprotonen, Aktivationsbestimmung des radioaktiven Elementes, usw.)

Die Methode wurde bisher in Ungarn nur in einzelnen Fällen angewendet, aus seinen Grund unzweifelhaft vor allem in den Schwierigkeiten des Importes der Emulsion aus dem Ausland hat. Die Herstellung kernphysikalischer Emulsionen also ist für die Autoradiographie — besonders wenn die Anwendung in Gel-Form geschieht [1] — ganz unentbehrlich.

Die kernphysikalische Emulsion unterscheidet sich wesentlich von der normalen (optischen) Photoemulsion und deren Erzeugung bildet schon keine einfache Aufgabe für den Photochemiker. Wir kannten die Ergebnisse von J. HÄLG und L. JENNY [2] und von L. JENNY [3], weiterhin von P. DEMERS [4] von Beginn unserer Arbeit, aber keiner der zitierten Prozesse war mehr weiteres reproduzierbar. Wir untersuchten deshalb systematisch den ganzen Themenkreis und arbeiteten auf Grund der Resultate unserer Untersuchungen ein neues Verfahren aus.

Die normalen Photoemulsionen sind durch die folgenden Werte bestehen charakterisiert:

- a) R-Wert, das Verhältnis von Silber zur Gelatine;
- b) Halogenüberschuss, in deren Anwesenheit die Silberhaloidbildung geschieht;
- c) Schichtdicke des lichtempfindlichen Systems;
- d) Menge des Silbers (g/m^2).

Tabelle 1

Emulsion	R-Wert	Halogen-überschuss	Schicht-dicke μ	Silber $\text{g}/\text{m}^2/20$
Negativer Film	0,335	32,60	18	5,5
Röntgen diagnostischer Film	0,400	16,25	20 + 20	8,91
Röntgen industrieller Film.....	0,470	61,30	20 + 20	8,32
Spektralplatte	0,457	43,00	18	9,65
Kino Positiv	0,365	18,62	15	6,40
P/22 kernphysikalische Emulsion ...	3,210	2,00	100	30,00

In der Tabelle 1 geben wir die charakteristischen Werte für eine normale Photoemulsionen und für die von uns ausgearbeitete kernphysikalische Emulsion an. Der Unterschied zwischen den Daten der kernphysikalischen und der optischen Emulsionen ist auffallend, und es ist ersichtlich, dass Erzeugung von Emulsionen zur Untersuchung kernphysikalischer Prozesse eine neue Aufgabe bildet.

Die Eigenschaften, die für die kernphysikalischen Emulsionen vor allen charakteristisch sind und die man bei ihrer Erzeugung sichern muss, sind die folgenden:

1. sehr feines, gleichmässig grosses Silberhalidgekörn;
2. hohe innere Empfindlichkeit der Körner, welche innerhalb einer engen Grenze für alle Körner die gleiche sein muss;
3. gleichmässige Kornverteilung, d. h. die Entferungen zwischen den Körnern müssen gleichförmig und möglichst klein sein (ein grosser Silberhalidgehalt).

Die Ausbildung unseres kernphysikalischen Emulsionssystems geschah im Industriellen Photochemischen Forschungsinstitut Forte (Vác), die Auswertung der Versuche und die Bestimmung der Eigenschaften der kernphysikalischen Emulsionen im Institut für Atomkernforschung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften (Debrecen).

Die Gelatine

Ein Kernspuremulsionssystem ist eigentlich keine Emulsion im strengen Sinne des Wortes, sondern eine Dispersion von Silberhaloid Kristallen in einem schützenden Kolloid, der Gelatine.

Die Gelatine besteht aus drei Teilen, von denen den grössten die sogenannte Grundgelatine ausmacht, die aus Verbindungen mit langen Kohlenketten und grossem Molekulargewicht (Glycin, Prolin, Oxiprolin, usw.) gebildet ist. Dieser Teil verschafft der Gelatine ihre physikalischen Eigenschaften (Schutz-

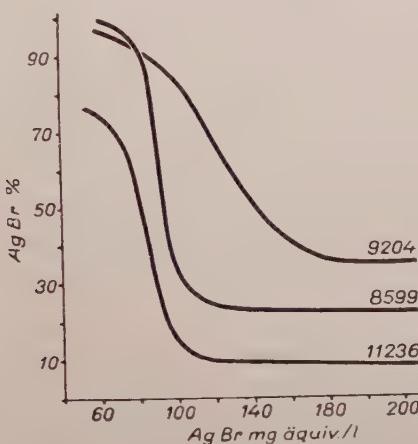


Abb. 1. Schutzwirkung der Gelatine

Wirkung, Viskosität, usw.). Der zweite Teil besteht aus Verbindungen, die kürzere Kohlenwasserstoffketten haben (Thioharnstoffe, Aldehyde). Diese haben eine reifende Wirkung, gewöhnlich gleichzeitig mit der thermischen Behandlung der Emulsion während des zweiten Reifens aus. Der dritte Teil besteht auch aus mit kürzeren Kohlenketten versehenen Verbindungen (Zystin), es ist der inaktive Teil der Gelatine, welcher das Reifen verhindert.

Bei normalen Photoemulsionen spielt die Grundgelatine beim Fällen der Silberhaloide eine Rolle, die anderen zwei Verbindungsgruppen der Gelatine haben ihre Wirkung bei dem ersten und noch mehr bei dem zweiten Reifen gemeinsam mit einer entsprechenden thermischen Behandlung aus.

Bei Kernemulsionen ist die Ausbildung der Silberhaloide mit dem Fällen abgeschlossen, das erste und zweite Reifen bleibt wegen der Sicherung der Gleichmässigkeit der Korngrösse weg, sodass bei der Erzeugung der Kernemulsionen nur die Grundgelatine von Belang ist.

Die Ausbildung der Empfindlichkeit der Kernemulsionen geschieht nicht durch chemisches Reifen sondern mit Sensibilisatoren, und deshalb kommen die Gelatineverbindungen, die eine reifende Wirkung ausüben, nicht in Betracht.

Nach unseren Versuchen ergeben sie sogar einen hohen Schleierwert, die kernphysikalische Auswertung — besonders in dickeren Schichten — in diesem Masse erschwert. Wir stellten Versuche mit vielen Gelatinen an. Die Abbildung 1 und die Tabelle 2 zeigen drei Gruppen der angewandten Gelatintypen.

Tabelle 2

Gelatine	11236	8599	9204
Asche %	1,02	1,48	1,24
Feuchtigkeitsgehalt %	12,35	12,03	13,67
pH	6,86	6,53	6,18
Viskosität cP.	9,70	7,12	5,79
Erstarren °C	17	16	15
Schmelzen °C	29	25	25
Titrierung ml	(a) 3,3	2,9	5,9
Gerbung	(b) 1,65	2,72	3,10
Labiler Schwefel	(c) 11,2	52,8	16,0
Schwellen	(d) 15,8	18,0	11,4
Schutzwirkung	(e) 15,0	35,0	85,0

- (a) Das Neutralisieren von 50 ml 6 prozentiger Gelatinelösung mit n/20 NaOH
- (b) Von 100 g 10 prozentiger Gelatine verbrauchter 5 prozentiger Kaliumchromalat in ml
- (c) mg S/kg Gelatine
- (d) ml Wasser/g Gelatine
- (e) Wieviel Prozent enthält 5 g Gelatine von 100 mg Silberbromid in Sol.?

Der labile Schwefelwert zeigt den Teil der Gelatine an, der das Reifungsbeschleunigt, aber dies weist keineswegs darauf hin — im Gegensatz zu den Angaben, die in der Literatur zu finden sind [5, 6] — ob die Gelatine zu kernphysikalischen Emulsionen geeignet ist. Nach unseren Untersuchungen braucht man zu kernphysikalischen Emulsionen Gelatine, die in erster Linie einen grossen Schutzwert hat, so dass die verwandte mindestmengige Gelatine die Dispersion des grossmengigen Silberbromids sichert. Zur Beurteilung des Schutzwertes ist die Bestimmung des ZSIGMONDYSchen Wertes [7] nicht genügend. F. EVVA's Untersuchungen ergaben ein viel besseres und brauchbareres Resultat [8], bei welchem die prozentinelle Bestimmung der im Sol. gebliebenen Silberbromidmenge (für äquivalente Mengen der gegebenen Gelatine und des gegebenen Silberbromids in mg) eine numerische Auskunft über die Schutzwirkung gibt. Nach unseren Untersuchungen ist Gelatine Nr. 11236 ganz ungeeignet, die Gelatine Nr. 9204 dagegen sehr geeignet zur Erzeugung der kernphysikalischen Emulsionen; beim Typus 8599 ist die Schutzwirkung geeignet, aber der Schleierwert ist wegen des hohen labilen Schwefelgehaltes gestiegen, und wir konnten

eine höhere Korndichte als $1,20/\mu$ in der Spur des ThC' α -Teilchens mit der bei der Auswertung angewandten Entwicklung erreichen.

Hier erwähnen wir, dass wir die erste Orientierung über die Ergebnisse unserer Emulsionsexperimente immer mit der Untersuchung der ThC' α -Spur schwanden. Das kann natürlich nur dann eine Grundlage bilden, wenn die Behandlungsumstände der Emulsion (Sättigung mit Th, die Art der Entwicklung usw.) immer streng dieselben bleiben und die Kornzählung auch immer streng unter denselben Bedingungen geschieht. Wir beobachteten gleichzeitig, in welchem Masse die Spuren der β -Teilchen wahrzunehmen sind. Wegenangel an einer energiereichen Strahlungsquelle wählten wir diese Lösung, in Zeit und Arbeit zu sparen. Die in dieser Arbeit erwähnten Kornzahlen geben wie wir es schon erwähnten — immer das Resultat der Messungen, die an einer ThC' α -Spur durchgeführt wurden.

Auf Grund unserer Resultate stellten wir fest, dass unter den normalen hotogelatinen nur diejenigen für eine kernphysikalische Emulsion verwendbar sind, die eine hohe Schutzwirkung ausüben und womöglich inert sind, und die nach der entsprechenden Einstellung des pBr [pAg]-Wertes auch zur Sensibilisierung geeignet sind.

Die Ausbildung der Silberhaloide

Die wichtigste Phase der Emulsionsfertigung ist das Fällen der Silberhaloide in einem Gelatinemittel. Die mittlere Korndichte der Silberhaloidkörner ist nach ZHDANOV [9]

$$\frac{d n}{d x} = \frac{3}{2} \frac{c P}{\varrho d},$$

also direkt proportional mit der Konzentration (Silberbromidmenge in Gramm in 1 ml Emulsion) und dem P -Wert, der die Wahrscheinlichkeit angibt mit der in Teilchen von bestimmter Energie das Silberhaloidkorn entwickelbar macht; die Korndichte ist umgekehrt proportional mit dem Durchmesser des Kernes (d) und mit der Dichte des Silberbromides (ϱ). Es besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen den P - und d -Werten, da die Wahrscheinlichkeit, dass man die schwach ionisierenden Teilchen registrieren kann, umso grösser ist je grösser das Korn ist, so dass man einen Kompromiss zwischen den obigen Faktoren machen muss.

In unseren Versuchen, die wir zu der Ausarbeitung unseres kernphysikalischen Systems durchgeführt haben, ist die Kornzahl bei identischer Emulsionsbehandlung in gewissem Masse durch das Verhältnis des Silberbromids zur Gelatine bestimmt (Tabelle 3).

Die Ausbildung der Silberhaloidkörner hängt auch von der Zusammenflussgeschwindigkeit der reagierenden Kaliumbromid- und Silbernitratlösungen ab.

Tabelle 3

Versuche	AgBr/Gelatine	Silber g/m ² /100 μ	Kornzahl/μ
A/34	3,16	106	1,31
A/35	3,78	126	1,57
A/36	4,25	142	1,68
A/39	5,62	188	1,88

Das schnelle Einfliessen und das übertriebene Rühren des Emulsionsmittels führt nicht zu grosser Korndichte, die Gleichmässigkeit des Einfliessens und damit die Gleichmässigkeit der Korngrösse ist schwerer zu sichern, wenn der Zusammenfluss der Silberhaloid-bildenden Lösungen eine gewisse Grenze überschritten hat (Tabelle 4).

Tabelle 4

Versuche	Zusammenfluss Minute	Kornzahl/μ
B/10	6,5	0,93
B/12	8,5	1,09
B/13	16,0	1,60
B/15	30,0	1,72

Die weitere Minderung der Zusammenflussgeschwindigkeit führte zu keiner bedeutend grösseren Korndichte.

Die bei der Silberhaloidbildung angewandte Temperatur verursachte keine grösseren Unterschiede. Die Silverbromidbildung wird am besten bei 40—42° C durchgeführt, weil eine höhere Temperatur eine Kornvergrösserung und einen höheren Schleierwert ergibt.

Nach unseren Versuchen ist die Einstellung der pH-Werte des Emulsionsmittels sehr wesentlich. Nach Angaben der Literatur [3] wird Ammoniak zur Emulsion hinzugefügt, um die Reifung zu steigern. Damit wird der pH-Wert des Mittels wesentlich erhöht. Bei der Wiederholung unserer kernphysikalischen Emulsionsversuche erzielten wir dann ein gutes Ergebnis, wenn der pH-Wert des Mittels auf 7,10—7,20 eingestellt war. Wir beobachteten in einem Medium mit niedrigem pH (5,4—5,8) bei unveränderten Fällungsfaktoren ein bedeutsames Ausscheiden von kristallisiertem Silverbromid, mit der Steigerung des pH-Wertes über 7,50 wächst der Wert des Grundspleiers.

Beobachtet man die obigen Gesichtspunkte bei der Ausbildung der Silberhaloidkörner, so sieht man, dass die Kornzahl nicht über einen Wert von $1,60 - 1,80/\mu$ gesteigert werden kann, weil

- a) es sehr schwer ist, eine solche Gelatine zu finden, die neben einer gegebenen Menge AgBr/Gelatine auch eine entsprechende Schutzwirkung hat;
- b) der Schleierwert wächst und damit die Auswertung erschwert wird.



Abb. 2. Bei den Versuchen verwandte Emulsions-Einrichtung (Konstruktion von A. POLSTER)

Bei der Silberhaloidbildung ist nicht nur die Kornzahl, sondern die gleichmässigkeit der Grösse und Abstände, sowie die grosse innere Empfindlichkeit der Körner sehr massgebend. Diese hängen von der Menge der Gelatine und dem beim Fällen angewandten Haloidüberschuss ab. Die Tabelle 3 zeigt die Verhältnisse bei verschiedenen Gelatinemengen. Die Elimination des Haloidüberschusses erreicht man, indem man beim Fällen die Lösungen von Albennitrat und Haloidsalz in äquivalenter Menge gleichzeitig in die Kolloidlösung, die eine Schutzwirkung ausübt, dosiert. Wir mischten in die Gelatinesuspension 1–2 ml Haloidlösung, um das Entstehen des komplexen Ions (AgBrAg_2),

welches den Schleier verursacht, zu verhindern. Wenn die Silberbromidabildung bei Haloidüberfluss durchgeführt wird, so folgt die Rekristallisation des Silberbromids, jedoch die grossen Körner wachsen auf Kosten der kleineren an, und damit ist eine der Grundbedingungen der kernphysikalischen Emulsionen, die Gleichmässigkeit der Körner sehr gefährdet.

Die Silberhaloidbildung ist sehr umständlich, da der gleichmässige Zusammenspiel der Silbernitrat- und Haloidsalzlösungen gesichert werden muss. Es ist von besonderer Wichtigkeit, dass die Ag^+ -Ionen nicht in Überfluss bleibend sind und dass die Bildung der Silberhaloide in Anwesenheit der Gelatine geschieht. Deshalb muss man beim Einfüllen die gelatinearmen Plätze meiden (den Totraum des Rührers, die Wand des Emulsionsgefäßes) (Abb. 2). Das an solchen Stellen gebildete Silberbromid scheidet sich aus und ergibt silberne Klumpen. Die Gleichmässigkeit des Mischens ist wichtig, der Drehungswert 120–130 Drehungen/Minute jedoch ist nicht von Belang.

Das Waschen der Kernspuremulsion

Die bei der Austauschreaktion gebildeten K^+ und NO_3^- -Ionen, sowie die Br^- -Ionen können durch Waschen entfernt werden. Die relativen Ionen geschwindigkeiten dieser Ionen sind beinahe gleich, deswegen sie sich auf dem Emulsionssystem gleichzeitig entfernen.

In der Literatur [2, 4] wird ohne weitere Begründung die Waszdauer solcher Emulsionssysteme als 8–16 Stunden angegeben. Nach unseren Prüfungen kann durch instrumentale Kontrolle das Beenden des Waschens festgestellt werden. Der Leitfähigkeitswert, nämlich, gibt Auskunft über die in der Emulsion sich befindende freie Ionenmenge. Bei Kernemulsionen ist ihr Wert vor dem Waschen $48,6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und dieser Wert stabilisiert sich nach einem 3–3,5 stündigen Waschen beim Wert $1400–1500 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und vermindert sich weiter nur nach einer sehr verlängerten Waschzeit. Die Stabilisierung der Leitfähigkeitswerte fällt meistens mit der Einstellung des pBr-Wertes auf 4,40–4,50 zusammen.

Dieser pBr-Wert und auch der zu diesem Wert gehörende pAg-Wert drücken die freie Br^- -Menge bzw. die freie Ag^+ -Ionenmenge, die zur Sensibilisierung am geeignetesten sind, aus, ohne dass der Schleierwert sich mit den freien Ag^+ -Ionen und mit dem $(\text{AgBrAg})^+$ -Komplex erhöhe. Bei einem hohen pBr-Wert gibt es viele freie Ag^+ -Ionen, deshalb bildet sich dann ein Silber-Gelatine-Komplex von labiler Bindung, der zur Erhöhung des Schleierwerts führen kann.

Die Ausbildung der Empfindlichkeit

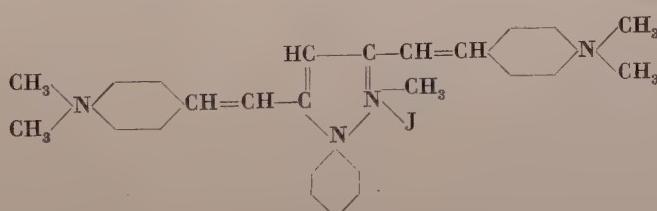
Bei Kernspuremulsionen geschieht die Bildung der Silberbromidkörner bei niedriger Temperatur ($40-42^\circ\text{C}$) ohne Haloidüberfluss. Nach der Fällung verändert sich die Korngrösse nicht, da die thermische Reifung und auch die thermische, chemische Sensibilisierung wegleibt. Die aktiven Verbindungen der Gelatine bilden keine die Empfindlichkeit steigernde Störungsstellen in dem Silberbromidkristall. Die Ausbildung und die Steigerung der Emulsionsempfindlichkeit besteht darin, dass mit dem Reifen von Subkeimen Unterkerne, entwickelbare Kerne, gebildet werden.

Bei Kernspuremulsionen ist es sehr wichtig, dass die Körner gleich gross und gleich empfindlich sind. Mit dem thermischen und chemischen Sensibilisieren verändert sich die Korngrösse, die Empfindlichkeit ist an den Körnern nicht gleichmässig verteilt, deshalb ist die Kernspur zur Auswertung der Kernspurenreaktionen nicht geeignet. Es ist deshalb zweckmässiger, die Ausbildung der Empfindlichkeit mit einem Sensibilisator vorzunehmen.

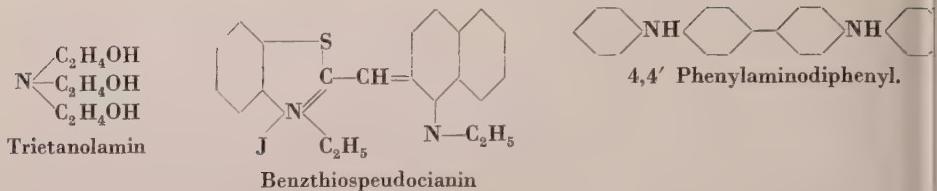
Die Sensibilisatoren sind an die freien Ag^+ - oder Br^- -Ionen des Silberhaloidkristalls gebunden, je nach dem, ob der sich bindende Teil des angeregten Sensibilisators eine negative oder eine positive Ladung hat. Deshalb ist die genaue Einstellung des Wasch-pBr-(pAg)Wertes bei allen Photoemulsionen sehr wichtig, aber besonders bei der kernphysikalischen Emulsion, wo zu der Ausbildung der Empfindlichkeit ausschliesslich die Sensibilisierung dient.

Zur Sensibilisierung der kernphysikalischen Emulsionen sind nach JENNY [3] Verbindungen mit zyklischen Kohlenwasserstoffketten geeignet, die Elektronendonator-Radikale (NH_2 , NR_2 , NRH , OH) besitzen.

Diese Verbindungen ähneln in ihrer Struktur sehr den photochemischen Entwicklern, zeigen aber einen wesentlichen Unterschied im Redoxpotentialwert. Der Redoxpotentialwert der photochemischen Entwickler liegt zwischen 00—800 mV, das Redoxpotential der Sensibilisatoren der kernphysikalischen Emulsionen ist über 800 mV, aber sie sensibilisieren nach unseren Versuchen nur dann, wenn der pH-Wert des Mittels geringer als 8,0 ist, weil schon bei $\text{H} = 9,5$ diese Verbindungen alle Silberhaloide reduzieren. In unseren Versuchen haben wir die folgenden Sensibilisatoren angewendet :



Phenyl, 2 Methyl, 3-5 Bisdimethyl-Aminostirilpirasolin-Jodid



Das beste Ergebnis bekamen wir dann, wenn wir 1 Phenyl, 2 Methyl, 3 Bisdimethyl Aminostirilpirasolin-Jodid Farbstoff mit einer Trietanolaminlösung kombinierten. Diese Sensibilisatoren wurden bei dem letzten Gliede unserer Versuchsreihe für eine kernphysikalische Emulsion mit mittlerer Empfindlichkeit bei der P/22 Emulsion verwendet.

Die Menge des angewandten Sensibilisators war 6,5–6,7 mg/g Silber.

Zusammenstellung und Charakteristik unseres kernphysikalischen Emulsionssystems

Die sensibilisierte Emulsion kommt am meisten auf Tragmaterial (Glas) zur Anwendung. Bei Behandlung der Emulsion mit entsprechenden Verbindungen (Triazaindolizin) kann man die charakteristischen Werte der Emulsion stabilisieren. Das ist besonders auch wegen der Ermüdungserscheinung (Fading) wichtig.

Wir schützten die Gelatine der Emulsion mit Timol oder Phenol gegen den Zerfall, durch die Zugabe von Glyzerin gegen das volle Austrocknen und wir erleichterten die Erstarrung und die Bearbeitungsfähigkeit der Emulsion durch Dosieren des Chromsalzes. Die Schichtdicke des bisher angefertigten Emulsionssystems ist 20–200 μ .

Die Emulsionsschicht musste mit einer Schutzschicht versehen werden, weil die bei der Verfertigung angewandte Gelatine die Silberhaloidkörner nicht vor den äusseren physikalischen Einwirkungen schützt (Reibung, Strichen usw.). Die Dicke der Schutzschicht ist unter 1,5 μ .

Charakteristische Werte der Emulsion

Gelatine vor dem Fällen	10,31%
Gelatine nach dem Fällen	3,01%
Silber	9,22%
Haloidüberschuss	2,00%
R-Wert	3,22
Silverbromid/Gelatine	5,62
Sensibilisator mg/g Silber	6,71

ichte der Emulsion (50% relative Feuchtigkeit) 3,7471 g/cm³ 1 ml-iges Emul-
onsgewicht vor dem Guss 1,210 g, getrocknet 0,274 g.

Wir teilen die gewichtsprozentige Zusammenstellung der P/22 Emulsion auf einen lufttrockenen Zustand bezogen) vergleichen mit der Agfa K2 [15] und mit der in unserem Photochemischen Forschungslaboratorium ausge-
arbeiteten Röntgen- (diagnostischen) Emulsion in der Tabelle 5 mit.

Tabelle 5

%	P/22	Agfa K2	Röntgen diagnostisch
Ag	46,69	45,83	24,24
Br	34,59	33,59	17,13
J	—	1,30	0,78
C	7,47	7,55	22,85
H	1,44	1,56	4,40
N	2,43	1,82	7,43
O	7,12	7,81	21,78
S	0,47	0,52	1,43

Zusammensetzung der P/22 Emulsion (in lufttrockenem Zustand, relative Feuchtigkeit 50%) :

Silberbromid	80,65%
Gelatine	14,65%
Glyzerin	2,86%
Feuchtigkeit.....	2,35%

Untersuchung der vom kernphysikalischen Standpunkt aus charakteristischen Eigenschaften

Die volle Charakteristik der kernphysikalischen Emulsion vom kern-
physikalischen Standpunkt ist durch die folgenden Angaben gegeben:

1. Reichweite-Energie Zusammenhang.
2. Empfindlichkeit, d. h. jene maximale Energie, die die Emulsion im Falle von Elektronen, Protonen, α - oder anderen Teilchen noch registrieren kann.
3. das Verhältnis von Korndichte zu Energieverlust.
4. das Mass des Kornes ; Gleichmässigkeit seines Masses und seiner Verteilung ; Verhältnis der Zahl der unentwickelten zu den entwickelbaren Körnern.
5. die Schwunderscheinung (Fading).

Die P/22 Emulsion wurde in Hinsicht der Eigenschaften der charakteristischen Faktoren, die unter den Punkten 1—3 angeführt sind, bereits ausgewertet.

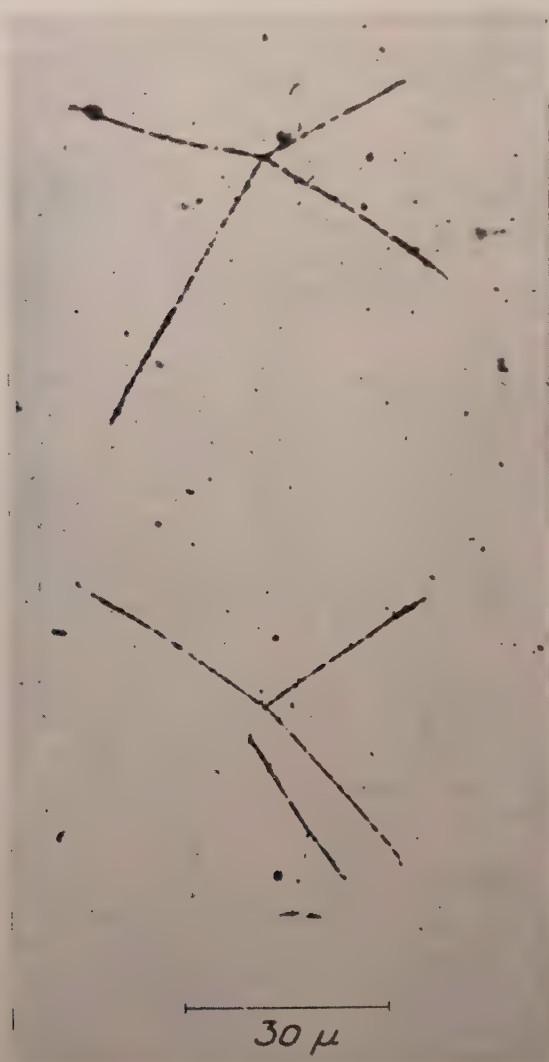


Abb. 3. Thorium-Zerfallssterne in der Emulsion P/22

Für die Untersuchung des Kornmasses ist eine elektronenmikroskopische Untersuchung nötig. Die Bestimmung des letzten, weniger charakteristischen Faktors ist noch im Gange.

Die Auswertung der kernphysikalischen Photoemulsionen ist ziemlich weitläufig. Wir besitzen keine Strahlung von grosser Energie und Intensität,

wir ja eher von den Platten eine Orientierung bekommen wollten, untersuchten wir — wie wir es schon oben erwähnten — zuerst die α -Spuren der radioaktiven Thoriumzerfallsreihe (Abb. 3). Wenn unsere Resultate sich den Angaben der ausländischen Emulsionen näherten, brachten wir für die weiteren Untersuchungen Protonenspuren in die Emulsion mit einer Ra-Be Neutronen-

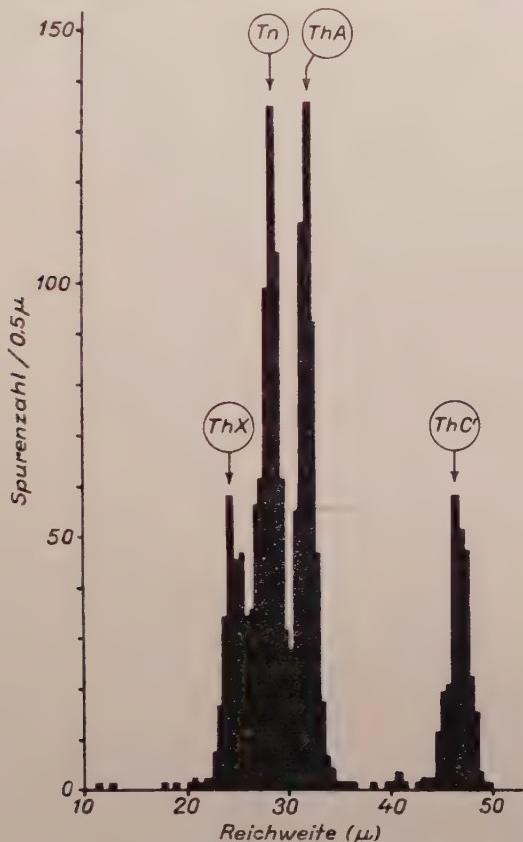


Abb. 4. Die Reichweite Verteilung der α -strahlenden Glieder der Thoriumzerfallsreihe in der Emulsion P/22.

elle. Auf diese Weise gewannen wir nur Protonenspuren mit maximalen MeV Energie, deshalb brachten wir unser Untersuchungsmaterial auf den Gipfel des Kékes (1000 m) und in das Observatorium auf dem Stalingipfel (925 m) in Bulgarien, um es von Teilchen grosser Energie bestrahlt zu lassen. In den letzten Untersuchungen verwandten wir eine 200—300 μ dicke Schicht, deren Entwicklung wir mit einem Amidolverfahren durchführten [10]. Die sonst angewandte Standardentwicklung geschah mit dem ID 19 Entwickler der gewohnten Weise [11] bei 100 μ Schichtdicke mit 20 Minuten Entwicklungzeit.

Das Reichweite-Energie Verhältnis der verschiedenen kernphysikalisch Emulsionen unterscheidet sich höchstens um einige Prozente, weil in ihrer Zusammensetzung nur ein sehr geringer Unterschied vorhanden ist. Die Unterschied ist meistens innerhalb der Messgrenze und kommt oft wegen in der Emulsion gebundenen Feuchtigkeitsgehaltes zum Vorschein.

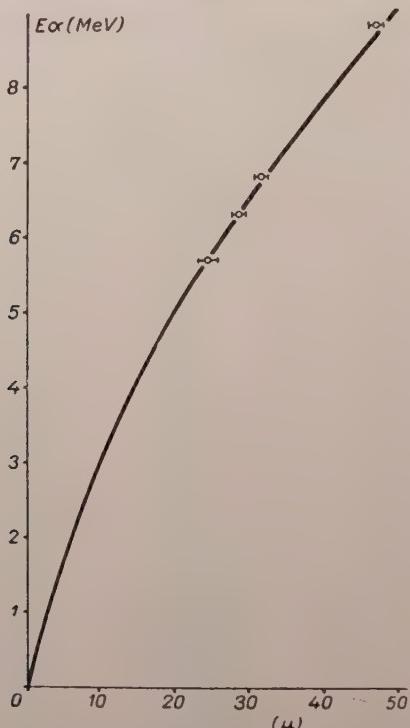


Abb. 5. Reichweite—Energie-Zusammenhang der α -Teilchen. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Emulsion Ilford, nach den Mitteilungen von C. M. G. LATTES, P. H. FOWLER und P. CUER [12]. Die Messpunkte für die Emulsion P/22 sind nach der Abbildung

Um uns von dem Verhältnis von Reichweite zu Energie zu überzeugen, messen wir die Spuren der α -Teilchen, die aus der radioaktiven Thoriumreihe stammten. In Abbildung 4 geben wir das Blockdiagramm, welches wir aus den Messen von 1600 Spuren gewonnen, wieder. Um die Genauigkeit zu steigern, messen wir nur solche Spuren, die einen sehr kleinen Neigungswinkel im Zerfallsstern hatten. Die Vergrößerung war 1900-fach. Abbildung 5 zeigt den Zusammenhang Reichweite-Energie der α -Teilchen im Energiegebiet unter 10 MeV. Die ausgezogene Kurve ist das Ergebnis von C. M. G. LATTES, P. H. FOWLER und P. CUER [12] bezüglich der Ilford Emulsionen, in welches uns die Punkte, die wir bei der P/22 Emulsion gewonnen, gut hineinpassen.

Wir können das Auflösungsvermögen, das die Dichte und Empfindlichkeit der Körner bestimmen, für α -Teilchen durch die Dispersion der Reichweite

geben, und zwar durch die Halbwertsbreite der Maxime. Die Tabelle 6 zeigt Werte der aus der Abbildung 4 errechneten Reichweite, d. h. Energiedispersn. Die Letztere gewannen wir, indem wir die Reichweitedispersion mit dem Reichweiteexponenten multiplizierten.

Tabelle 6

Energie MeV	Reichweite R/μ	$\frac{\Delta R}{R}$ %	$\frac{\Delta E}{E}$ %
5,68	24,5	5,1	3,7
6,28	28,5	2,6	1,9
6,78	31,5	2,3	1,7
8,78	46,5	1,6	1,1

Das Ergebnis ist befriedigend, wenn wir es mit den Dispersionswerten in J. ROTBLAT [13] in der Ilford C2 Emulsion vergleichen, doch der erhaltene Wert ist bei der Emulsion P/22, bei niedrigen Energien, etwas grösser.

Die Empfindlichkeit der Emulsion konnten wir aus den Elektronen und Protonenspuren feststellen, die eine grosse Energie besitzen und kosmischen Ursprungs sind. Wir bestimmten einige mehrere tausend Mikron lange Spuren in Emulsionen, die auf dem Stalingipfel bestrahlt wurden; auch eine Protonenspur wurde registriert von 7910μ Länge (Abb. 6), die auf Grund des Reichweite-Energie Zusammenhangs 45,9 MeV Energie entspricht.

Um die Elektronenempfindlichkeit der Emulsionen P/22 festzustellen, untersuchten wir die β -Spuren, die von den β -strahlenden Gliedern der Thoriumzerfallsreihe und vom Isotop J^{131} stammten (Abb. 7). Die Längen der durchschnittlichen Spuren waren in beiden Fällen $10-12 \mu$, mit einer Korndichte $0,8$ Körnchen/ μ . Die obere Grenze der beobachteten Spurlänge war 25μ , die auf Grund des Reichweite-Energie Zusammenhangs nach H. HERZ [17] 69 keV entspricht.

Das Verhältnis von Korndichte zu Energieabnahme ist vom Standpunkt der Empfindlichkeit am entscheidendsten und am charakteristischsten für die Emulsion. In der Emulsion P/22 stellten wir ausser der oben erwähnten 910μ langen Spur noch eine andere 5154μ lange Protonenspur fest. Natürlich endeten diese beiden Spuren in der Emulsion. Die Kornzählung geschah in 70μ langen Abschnitten mit einer 1680-fachen Vergrösserung. Wir liessen den ersten Abschnitt, der sich an dem langsamen Ende der Spuren befand, wegen der Vereinigung des Gekörnes weg.

In der Abbildung 8 zeigen wir das Resultat unserer Auswertung. Wir vergleichen die für die P/22 Emulsion gewonnenen Daten mit den Angaben [4, 15, 16] aus der Literatur, die sich auf die Ilford C2, Agfa K2 und auf die

Ende

$$2000 \mu \frac{dE}{dx} = 6.2 \frac{\text{KeV}}{\mu}$$

$$4000 \mu \frac{dE}{dx} = 4.7 \frac{\text{KeV}}{\mu}$$

$$6000 \mu \frac{dE}{dx} = 3.8 \frac{\text{KeV}}{\mu}$$

$$7900 \mu \frac{dE}{dx} = 3.0 \frac{\text{KeV}}{\mu}$$

30 μ

Abb. 6. Mikroaufnahmen von den verschiedenen Abschnitten der 7910 μ langen Protone spur ($E_p = 45,9$ MeV). Die Werte neben den Teilaufnahmen sind die Entferungen von de langsamen Ende der Spur, gerechnet mit dem entsprechenden spezifischen Wert des Energ verlustes

chemempfindliche Emulsion Kodak NT4 beziehen. Auf derselben Abbildung gen wir das Ergebnis unserer Messungen, die wir an der Emulsion Ilford E1 sführten. Wie zu sehen ist, nähern sich die Messergebnisse der P/22 Emulsion a meisten der Ilford C2 Emulsionskurve und zeigen wesentlich höhere Werte

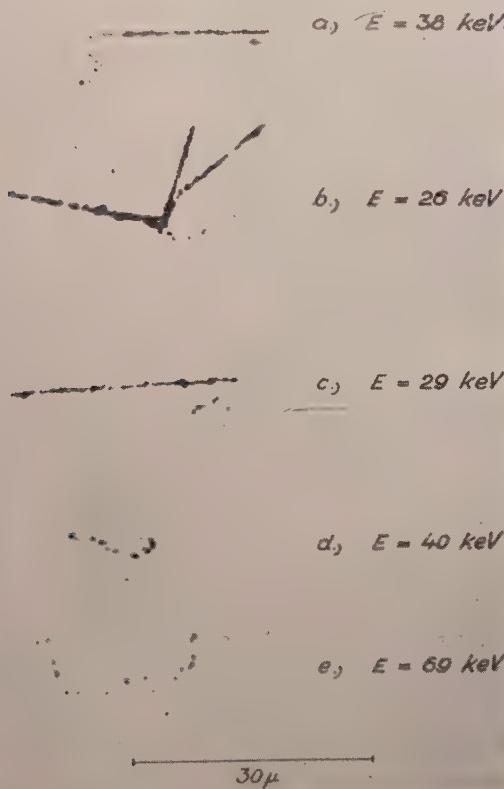


Abb. 7. Mikroaufnahme einiger Elektronenspuren
Die Emulsion P/22 wurde a)–d.) mit Thorium, e.) mit J^{181} behandelt

s die der Korndichte-Energieverlust-Kurve, die wir bei der Emulsion Ilford bekamen, die die Protonen nur bis 20 MeV Energie registriert.

Die Empfindlichkeitsgrenze ist auch numerisch durch logarithmische Abbildung derselben Messergebnisse bestimmbar. Auf der Empfindlichkeitsgrenze können wir die maximale Geschwindigkeit der durch die Emulsion registrierbaren Teilchen feststellen, vorausgesetzt, dass deren Spur auf 100μ unge 20 entwickelbare Körner enthält. Abbildung 9 zeigt die Geschwindigkeit

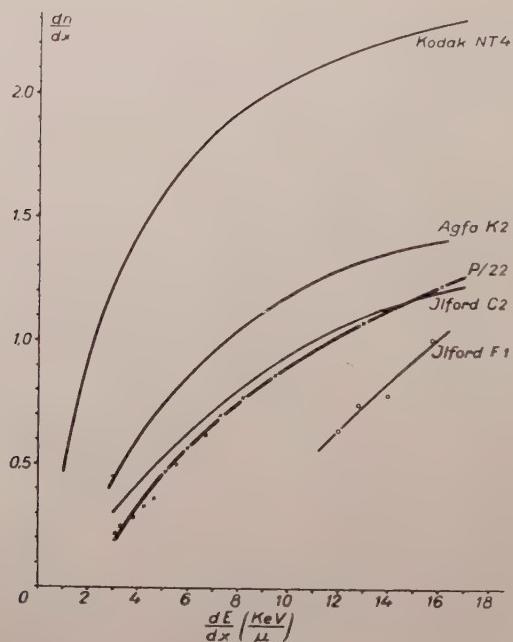


Abb. 8. Verhältnis von Korndichte zu Energieverlust für kernphysikalische Emulsionen

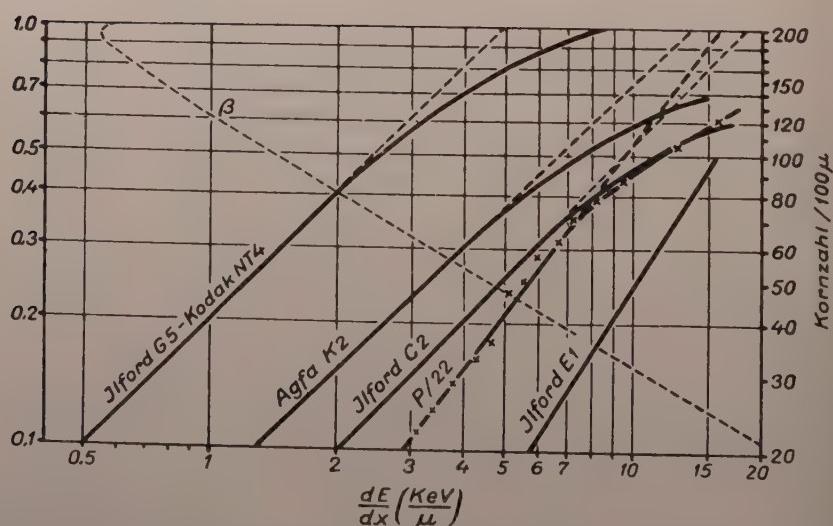


Abb. 9. Verhältnis von Energieverlust zu Geschwindigkeit (β), d. h. Korndichte in den kernphysikalischen Emulsionen

(r Teilchen als spezifische Funktion der Energieabnahme $\left(\beta = \frac{v}{c}\right)$ und die
hl der Körner, die 100 μ lange Spuren bei verschiedenen Emulsionstypen
thalten. In der P/22 Emulsion bekommen wir bei 2,9 keV/ μ 20 Körner auf
0 μ Strecke, der zu ihnen gehörende β -Wert ist 0,31. Demnach kann die
22 Emulsion

Elektron	0,03	MeV
μ -Meson	5,5	MeV
Proton.....	50	MeV
Deuteron	100	MeV
α -Teilchen	1500	MeV

gistrieren. Diese Angaben werden durch unsere Messungen der Elektronen-
empfindlichkeit auch unterstützt. Den Daten aus der Literatur gemäss ist die
Empfindlichkeitsgrenze der Emulsion Ilford C2 dieselbe, aber, wie man aus
der Abbildung auch sehen kann, ist diese Feststellung für Ilford C₂ ziemlich
präzis.

Mit der Herstellung der P/22 Emulsion wurde die Frage der Erzeugung
Ungarn von kernphysikalischen Emulsionen mittlerer Empfindlichkeit gelöst.
In unseren weiteren Versuchen wollen wir die Emulsionsempfindlichkeit durch
Erhöhung der Sensibilisation, d. h. durch Steigerung der Elektronen-Donator-
Radikale der sensibilisierenden Verbindungen steigern und hoffen, eine für
minimale Ionisation empfindliche kernphysikalische Emulsion zu erzeugen.

Wir danken Herrn Prof. A. SZALAY und Abteilungsleiter Herrn M. KEIPERT,
uns die Lösung des Themas ermöglicht zu haben. Ebenfalls danken wir Herrn
Prof. L. IMRE für die Benutzung der Ra-Be Neutronquelle. In der Emulsionserzeugung
waren uns Herr Sz. KORDA und Herr M. MARAFFKO, in der Auswertung unser Kollege Herr E. BUJdosó, Fräulein FR. JOST und Frau E. MED-
VEČKÝ behilflich, wofür wir auch ihnen unseren Dank aussprechen.

LITERATUR

1. E. BUJDOSÓ, L. MEDVECZKY und A. SZALAY, Acta Phys. Hung., **8**, 195, 1957.
2. W. HÄLG und L. JENNY, Helv. Phys. Acta, **21**, 131, 1948.
3. L. JENNY, Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity, S. 259; Butterworths-
Scientific Publications, London, 1951.
4. P. DEMERS, Canad. J. Res., A **25**, 233, 1947.
5. P. DEMERS, Canad. J. Phys., **32**, 538, 1954.
6. J. KUBAL, Czech. Journ. Phys., **5**, 49, 1955.
7. A. KUHN, Kolloidechemisches Taschenbuch, S. 272; Springer Verlag, Wien, 1948.
8. F. EVVA's Privatmitteilung.
9. A. ZHDANOV, J. Phys. Rad., **6**, 223, 1935.
10. E. BUJDOSÓ und L. MEDVECZKY, Acta Phys. Hung., **7**, 135, 1957.
11. H. YAGODA, Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions, S. 58; John Wiley and
Sons, New York, 1949.

12. C. M. G. LATTES, P. H. FOWLER und P. CUER, Proc. Phys. Soc., **59**, 883, 1947.
13. J. ROTBLAT, Nature, **165**, 387, 1950.
14. R. BROWN, U. CAMERINI, P. H. FOWLER, H. MUIRHEAD, C. F. POWELL und D. M. RITSON, Nature, **163**, 47, 1949.
15. K. LANIUS, Zs. f. wiss. Phot., **48**, 243, 1953.
16. G. P. S. OCCHIALINI, Nuovo Cimento, 6 Suppl. 413, 1949.
17. R. H. HERZ, Phys. Rev., **75**, 478, 1949.

НОВАЯ ЯДЕРНАЯ ЭМУЛЬСИЯ ФОРТЭ Р/22

Л. МЕДВЕЦКИ и А. ПОЛЬСТЕР

Р е з ю м е

Авторами были исследованы факторы изготовления ядерной эмульсии. На основе ряда исследований была разработана новая ядерная эмульсия, с которой можно регистрировать электроны до 30 keV.

ON THE THERMAL TURNOVER OF GERMANIUM RECTIFIERS

By

E. NAGY

I. INSTITUTE FOR EXPERIMENTAL PHYSICS OF THE R. EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Presented by Á. Budó. — Received 28. VIII. 1957)

The thermal turnover of Ge rectifiers is discussed. It is shown that the dependence of turnover voltage on resistivity and mobility is the same as deduced from Zener breakdown.

It was established some years ago that the turnover of the reverse characteristics of point contact rectifiers is a phenomenon mainly thermal in character. Several investigations put this statement beyond doubt, notably the experiments of BILLIG [1], who measured the reverse characteristics by pulse voltages and found the turnover at much higher voltages, and the investigations of HENISCH and TIPPLE [2], who measured the heating of the contact by a thermopouple method.

It is therefore evident that the temperature appearing in any theoretical derivation does not denote the temperature of the ambient, but an average temperature, which, in most cases, almost agrees with the temperature directly under the contact. This fact was first recognized apparently by BURGESS [3]. BURGESS then proceeds to show that by assuming a Newtonian law of cooling, several characteristics which seemed plausible from simple theoretical reasoning, are inadmissible, namely this law of cooling cannot give rise to a thermal turnover. He shows that the assumption of non-Newtonian cooling tends merely to aggravate the situation. He gives a number of characteristics, which, from mathematical point of view, are admissible, but which unfortunately cannot be reconciled with any possible rectification mechanism.

In this paper I shall attempt to show that KRÖMER's [4] characteristic, derived under the assumption of an exhaustion barrier layer, and a barrier powered by image force, coupled with HENISCH and TIPPLE's observation of constant turnover temperature, and BURGESS's criterion for thermal turnover, give a turnover voltage in excellent agreement with experiment.

BURGESS's criterion is simply

$$\frac{dv}{di} = 0 \quad (1)$$

at the actual contact temperature.

It is assumed that the entire power is developed in a thin layer below the contact and dissipated according to

$$avi = T - T_0, \quad (1)$$

a being a proportionality constant of thermal conductivity, T_0 the ambient temperature.

When the current is given by

$$i = f(T) e^{\frac{g(v)}{T}} \quad (1)$$

we have

$$\frac{1}{T_t - T_0} = \frac{f'(T_t)}{f(T_t)} - \frac{g(v_t)}{T_t^2}, \quad (1)$$

where the subscript t denotes the turnover values.

For the characteristics of Eq. (3) we take that of KRÖMER, i. e.

$$f(T) = AT^2 e^{-\frac{e\Phi}{kT}}, \quad g(v) = Bv^{1/4}, \quad B = \left(\frac{2e^7 N_0}{\varepsilon_0^3 k^4 \varepsilon \eta^2} \right)^{1/4}, \quad (5)$$

where A denotes RICHARDSON's constant, Φ the barrier height, e the elementary charge, N_0 the number of ionized donors in unit volume, k Boltzmann's constant, ε the static, η a dynamic relative dielectric constant (in rationalized mks units), ε_0 the dielectric constant of vacuum. With simple algebra we find

$$\frac{Bv_t^{1/4}}{T_t} = \frac{e\Phi}{kT_t} + 2 - \frac{T_t}{T_t - T_0}. \quad (7)$$

Substituting here $T_0 = 300$, $T_t = 410$ K (according to HENISCH and TIPPLE) we get

$$v_t = \frac{\varepsilon \eta^2 \varepsilon_0^3}{2e^2} \mu \varrho (\Phi - 0.06)^4. \quad (8)$$

Inserting further $\mu \varrho$ for $1/en_0$ and η , the dynamic dielectric constant according to references cited by KRÖMER, and putting μ equal to $3600 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ as for pure germanium, we have the expression :

$$v_t = 770 \varrho (\Phi - 0.06)^4, \quad (9)$$

where Φ is given in electron volts.

In comparing this equation with other theoretical and empirical data, we find that the linear dependence on resistivity is accounted for and the numerical values are also in good accord. So e. g. KNOTT, COLSON and YOUNG's [5] data for the so-called Zener breakdown region is $112,5 \text{ } \varrho$, which corresponds to the present calculation to a barrier height of 0,67 eV.

The experimental data of BORNEMAN, SCHWARTZ, STICKLER [6] also indicate a surface barrier of 0,67 eV for a number of metals.

Now one may go a step further, by observing that the derivation of the turnover voltage both by a Zener mechanism, and by a thermal mechanism is exactly parallel. In the former case, a critical field is defined, and found to go with the square root of voltage. In the derivations the effective junction width is eliminated, which is nevertheless a quantity to be correlated with the above data.

In the Zener case the critical field is a parameter, brought into coincidence with the experiments. If one tries to calculate the critical field from first principles there is a difference of a factor 3. All that remains is merely the statement that the critical voltage depends linearly on resistivity and mobility, explained for the thermal case too. It is also quite natural, that for junctions the so-called "barrier" must be somewhat below the forbidden energy-gap width of Ge, 1,72 eV, again in accord with the thermal mechanism.

One is inclined therefore towards the opinion that the turnover for both the point contact and some junction diodes is brought about by the same thermal mechanism. The lack of saturation found e. g. for Si is simply a consequence of barrier lowering due to image force and the pure Zener case is only seldom met with.

REFERENCES

1. E. BILLIG, Phys. Rev., **87**, 1060, 1952.
2. P. M. TIPPLE and H. K. HENISCH, Proc. Phys. Soc., **66/B**, 826, 1953.
3. R. E. BURGESS, Proc. Phys. Soc., **68/B**, 908, 1955.
4. H. KRÖMER, Zs. f. Phys., **134**, 435, 1953.
5. R. D. KNOTT, I. D. COLSON and M. R. P. YOUNG, Proc. Phys. Soc., **68/B**, 182, 1955.
6. E. H. BORNEMAN, R. F. SCHWARZ and T. T. STICKLER, J. Appl. Phys., **26**, 1021, 1955.

О ТЕРМИЧЕСКОМ ИЗЛОМЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕРМАНИЕВЫХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ

Э. НАДЬ

Резюме

Автором исследуется предперебойный излом характеристики Ge — выпрямителей и устанавливается, что в предположении нагрева контакта получается такая же закономерность для зависимости запорного напряжения от сопротивления и подвижности, как и в случае предположения внутренней эмиссии под действием поля.

ELECTRICAL PROPERTIES OF ELECTROLUMINESCENT SiC CRYSTALS¹

By

E. NAGY² and J. WEISZBURG

RESEARCH LABORATORY FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by Á. Budó. — Received 28. VIII. 1957)

It is shown that the current-voltage characteristics of SiC point contacts are the same for the reverse current of an exhaustion layer rectifier, with a barrier reduced by image force. Surface deterioration produces a conducting layer, which determines the contact behaviour for low voltages.

Previous investigations in our laboratory have already dealt with the electroluminescent properties of SiC [1], [2]. In the present paper we should like to report on the semiconducting behaviour of this crystal. The specimens investigated were selected from a technical grade polycrystalline conglomerate. Although the crystals used in the subsequent work had well-developed faces, they were far from homogeneous. Probing the crystal with a steel whisker, mainly *p*- but sometimes *n*-type conductivity was found, characteristic for the point under the whisker.

In order to ensure the reproducibility of the measurements the current-voltage characteristics were measured by a registering galvanometer simultaneously. It was found that abrupt changes are due solely to mechanical faults, gradual changes, however, were always encountered. The time necessary for reaching equilibrium for this effect increased with dissipated power, indicating thermal effects. This opinion was substantiated by the measurement of the contact temperature with a thermocouple inserted between crystal and whisker.

The characteristics obtained in this way were reproducible for increasing, esp. decreasing voltage, if care was taken that the current did not exceed about 10 mA. For currents higher than this, the conductivity increased to a higher equilibrium value, with reduced slope of the current-voltage characteristics. During this cycling the electroluminescence depended almost solely on voltage.

This conductivity increase was attributed to the development of a conducting surface layer brought about by oxidation or point contact deterioration. A similar conductivity increase was found for samples kept in air at room temper-

¹ This paper summarizes the essential features of a lecture held by one of the authors (E. N.) at the 3rd Physical Congress of the R. Eötvös Physical Society in Budapest 1954.

² Now at the I. Institute for Experimental Physics of the R. Eötvös University, Budapest.

tures, the rate of change only being slower. Surface grinding of the crystals removed this excess conductivity. At the same time electroluminescence could be observed at much lower levels, about 1.5 volts. The smallest current, where electroluminescence was observed under the microscope, was about 20 microamperes.

It is now evident that both volume and surface effects take place, and must be separated carefully. Surface effects can explain the seemingly very

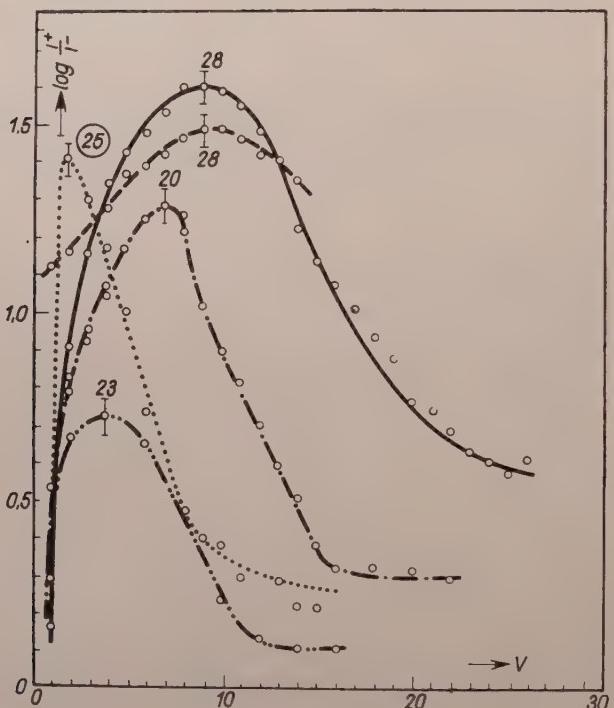


Fig. 1

complex rectification behaviour too. For a great number of crystals it was found that the maximum of the rectification ratio appears always for 20–30 microamperes reverse current. (See Fig. 1). It is the obvious assumption that the non-rectifying point contact is shunted by a rectifying surface layer. The current of the point contact increases steeply with voltage, that of the surface layer much slower. In this way the appearance of maximum is explained. For higher voltages the rectification gradually disappears. Curves 41–42 of Fig. 2 show the lack of any rectification.

The characteristics of Fig. 2 are, however, decidedly nonohmic and later analysis will show that they correspond exactly to an exhaustion layer rectifier. So apparently we have here two rectifiers coupled opposite each other, the voltage

rop appearing always on that biased in reverse direction. The same conclusion supported by electroluminescence observations : by reversing the current, colour changes and shift of the bright spots is brought about.

Now we shall attempt to derive the observed current-voltage characteristics. The calculations are based on SCHOTTKY's exhaustion layer rectification

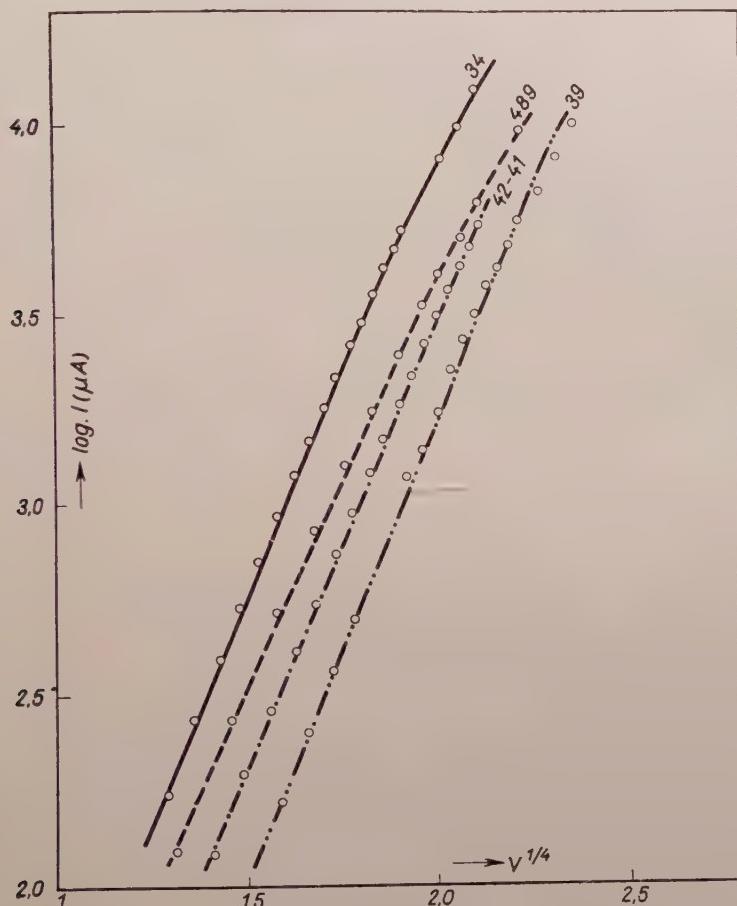


Fig. 2

theory, as amended by KRÖMER [3], who has taken into consideration the lowering of the surface barrier caused by the image force. He gave for the reverse current :

$$i = AT^2 \exp \left[-\frac{e}{kT} \left(\Phi - \left[\frac{8\pi e^3 N_0}{\varepsilon \eta^2} v \right]^{1/4} \right) \right].$$

This formula gives a saturation current increasing with voltage, in agreement with experimental data on a great number of semiconductors. As Fig. 2

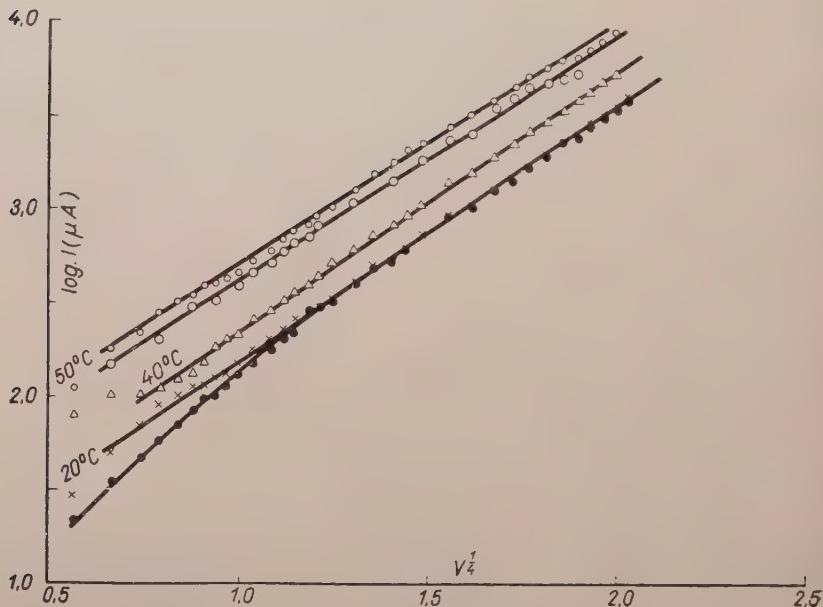


Fig. 3

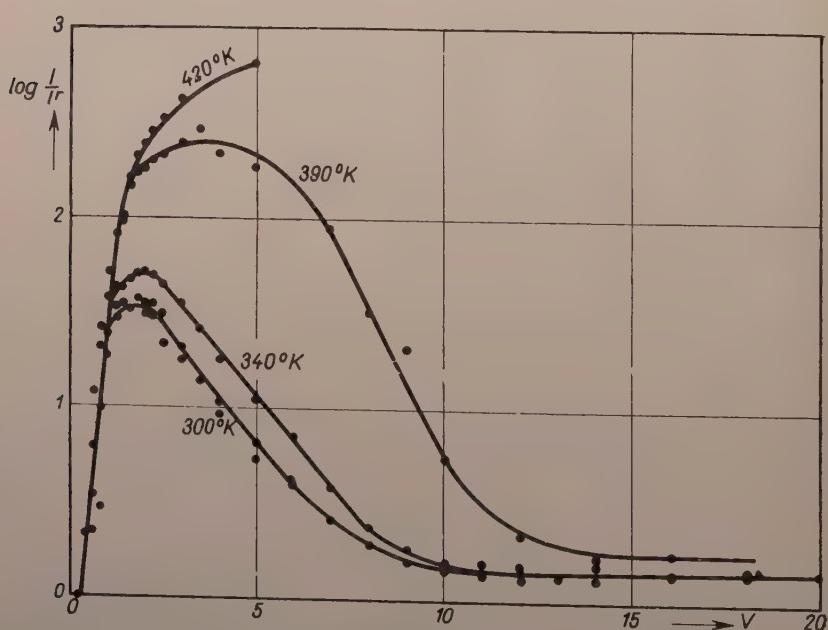


Fig. 4

shows, this law is excellently obeyed. The decrease of slope seen in Fig. 2 or higher powers may be adequately accounted for by a contact heating of 0–50 °C above ambient. For higher ambient temperatures the slope is reduced in accord with theory (Fig. 3). The shift of the rectification ratio maximum toward higher voltages with increasing ambient temperatures observed qualitatively in all the experiments (Fig. 4) is to be explained similarly. The same theory was applied to the data of LOSSEW[4] and LEHOVEC[5]. Notwithstanding the different samples the current again obeyed the relation $i = B \exp. (cV^{1/4})$.

From the plots of Fig. 2 we find a surface barrier height of 0,53 ev, a charge carrier concentration of $2 \cdot 10^{14} \eta^2$, quite plausible values. The constant η denotes here an apparent very high frequency dielectric constant, which, according to KRÖMER, is in the neighbourhood of unity.

In conclusion we should like to stress the importance of separating surface and volume effects and draw attention to KRÖMER's somehow neglected paper.

REFERENCES

1. G. SZIGETI, G. T. BAUER and J. WEISZBURG, Acta Phys. Hung., **IV**, 57, 1954.
2. G. SZIGETI, Acta Phys. Hung., **IV**, 65, 1954.
3. H. KRÖMER, Zs. Physik, **134**, 435, 1953.
4. O. LOSSEW, Phil. Mag., **6**, 1028, 1928.
5. K. LEHOVEC, C. A. ACCARDO and E. JAMGOCHIAN, Phys. Rev., **83**, 603, 1951.

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КРИСТАЛЛА SiC

Э. НАДЬ и И. ВЕЙССБУРГ

Р е з ю м е

Авторы показывают, что в случае SiC зависимость между током и напряжением барочного контакта соответствует такому выпрямителю Шоттки, при котором потенциал запирающего слоя уменьшен силой зеркального отображения. Поверхностные изменения подают проводящий слой. Такой слой характерен для поведения контакта при низких напряжениях.

EINE EINFACHE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES AUFLÖSUNGSVERMÖGENS VON PHOTOSCHICHTEN

Von

E. F. PÓCZA

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von Á. Budó. — Eingegangen 29. VIII. 1957)

Zur Untersuchung des Auflösungsvermögens ist ein solcher Raster brauchbar, bei welchem die Fouriersche Reihe der Durchlässigkeit hohe Oberharmonische mit grosser Amplitude enthält. Innen solchen Raster kopierten wir auf die Schicht und massen die noch wahrnehmbare Fourierkomponente so, dass wir den kopierten Raster als ein optisches Gitter benützten.

Es ist allgemein bekannt, dass als Auflösungsvermögen der Photoschichten die Anzahl der Linien pro mm angegeben wird, welche die Photoschicht noch reproduzieren kann, dass heisst welche mit entsprechender Vergrösserung noch als Raster erkannt werden kann.

Die Methode der photographischen Auftragung ist allgemein verbreitet und die Literatur beschäftigt sich in vielen Arbeiten mit der Eliminierung der infolge der unvollkommenen Abbildung des Linsensystems entstehenden Fehler [1], [2]. Infolge der Diffraktion an dem Abbildungslinsensystem können in der Beleuchtungsverteilung des verkleinerten Bildes grosse Unterschiede entstehen, und bei der visuellen Beobachtung erhält man einen kleineren Wert für das Auflösungsvermögen, da einerseits das Bild verschwommen ist, andererseits die Kontraste vermindert sind.

Die Anwendung der Kontaktkopie ist günstiger. Es ist aber sehr schwer, einen zum Kopieren notwendigen, feinen Raster anzufertigen. Beim Kopieren muss nämlich der Raster an die Schicht angepresst werden, und darum werden die feinen Raster nach mehrmaligem Kopieren unbrauchbar.

In einer Diskussion weist SELWYN [3] darauf hin, dass die Abbildung in ihrem Charakter unterschiedlich wird, wenn die Beleuchtungsverteilung am Objekt sinusförmig ist. Wendet man nämlich eine beliebige Apertur — über die Auflösungsgrenze des Linsensystems — an, so erhält man in dem Bild einen Sinusraster, der von den Abbildungseigenschaften der Linse unabhängig ist. Dies vermindert höchstens den Beleuchtungskontrast. Solche Raster mit sinusverteilung sind schwer herzustellen. BRUSCAGLIONI [4], WOLFE und EISEN [5] und andere [6] haben zur Erreichung einer ähnlichen Intensitätsverteilung die Young- bzw. Lloyd-Spiegel Interferenzerscheinung verwendet.

Die Anwendung solcher Raster erfordert eine Abänderung der in der Einleitung gegebenen Definition des Auflösungsvermögens. Betrachten wir als

Grenze der Auflösung jenen Fall, bei dem neben den Ungleichheiten der Platten schwärzung an der Schicht noch eine periodische Folge erkennbar ist. Wenn nach dem Aufkopieren des Sinusrasters die periodische Struktur nicht mehr beobachtet werden kann, so ist die Grenze des Auflösungsvermögens überschritten worden. Die periodische Struktur kann auch bei starker Grundschwärzung beobachtet werden, wenn die Eigenschaft des aufkopierten Rasters ausgenutzt wird, dass sie bei dem in Frage kommenden Auflösungsvermögen um 100 auf optisches Gitter angesehen werden können. Es ist eine bekannte Eigenschaft des Gitters mit sinusförmiger Durchlässigkeit, dass im Gitterbeugungsbild eine Ordnung erscheint [7]. Bei der Anwendung monochromatischen Lichtes erscheint rechts und links von dem beleuchteten Spalt in einer von der Gitterkonstante abhängigen Richtung das Beugungsmaximum erster Ordnung $\left| \sin \alpha = \frac{\lambda}{d} \right|$. Der Nachweis periodischer Struktur kann dadurch leicht empfindlich, sogar quantitativ auswertbar gemacht werden. Die erhaltene Intensität des Beugungsmaximums ist proportional mit dem Quadrat der Amplitude der Durchlässigkeitsfähigkeit des Sinusrasters.

Bei der Kontaktmethode kann die Anwendung einer Reihe von Sinusrastern mit verschiedenen Gitterkonstanten vermieden werden, indem man einen solchen Raster kopiert, der viele verschiedene Sinusraster vereinigt. Hier wird ein solches, nicht sinusförmig durchlässiges Gitter verwendet, bei dem die Amplituden der höheren Glieder der Fourier-Reihe der Durchlässigkeitsfähigkeit ziemlich gross sind.

Bei der Gitterkopie werden diejenigen Oberwellen, welche die untersuchende Schicht nicht mehr auflösen, abgeschnitten und ausgeschieden.

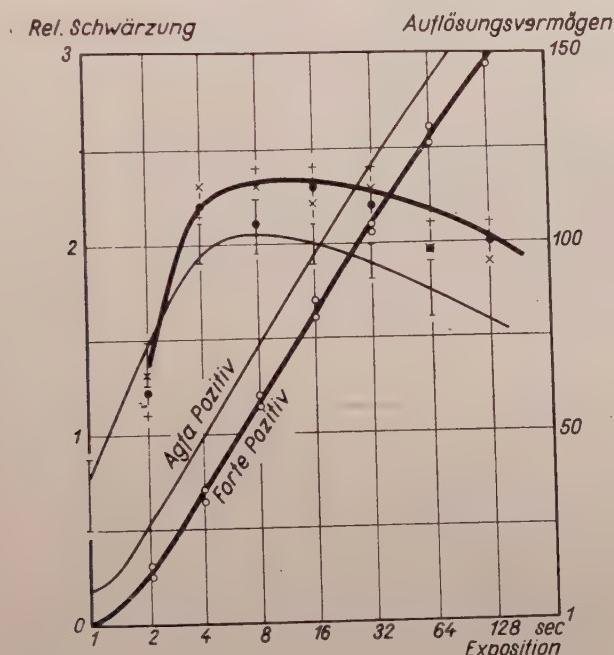
Diese Methode wurde in einer einfachen Form als eine semiquantitative Methode ausgearbeitet. Beim Kopieren benützten wir eine Rastermessreihe von der Firma EFHA München. Die Reihe 44—80 Linien pro cm zeigte sich wegen der dicht auftretenden Oberwellen als sehr günstig.

Wenn wir durch den kopierten Raster auf den Spalt einer Natriumlampe schauen, können wir im Beugungsbild bei den verschiedenen Rasterteilen — trotzdem diese verschiedene Liniendichte haben — immer in gleicher Winkelbreite (α_{\max}) mehr oder weniger Streifen beobachten und so können wir aus den eindeutig gemessenen Winkel das Auflösungsvermögen $1/d_{\min} = \sin \alpha_{\max}$ ausrechnen. Bei den Untersuchungen wurde der Abstand zwischen dem unter der Natriumlampe beleuchteten Spalt und dem Auge unverändert gehalten, dadurch konnte eine weisse Skala auf schwarzem Hintergrund sofort auf Wert des Auflösungsvermögens geeicht werden. So kann man $\pm 10\%$ Genauigkeit erreichen.

Bei dieser Methode ist die am Anfang erwähnte Schwierigkeit der Kontaktmethode — nämlich das genaue Aufliegen des Rasters — nicht so kritisch, da die Rasterfehler durch die Mittelwertbildung des Durchblickens praktisch

liminiert werden. Beim Aufkopieren wird ein wenig empfindlicher Raster mit mittlerer Linienzahl verwendet und dadurch seine Haltbarkeit gesichert.

Um die geschilderte Methode zu illustrieren, werden zwei Filmsorten hier gezeigt, bei denen die Schwärzungskurve und das Auflösungsvermögen als Funktion der Expositionszeit im üblichen logarithmischen Massstab gezeichnet sind (Fig. 1). Die Entwicklung erfolgte mit handelsüblichen Methoden-Hydrochinon Entwickler.



Die oben beschriebene Methode zeigt viele Vorzüge und bietet eine mehr quantitative Definition als die üblichen visuellen Auswertungen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. F. H. PERRIN und H. O. HODDLEY, J. Opt. Soc. Am., **38**, 1040, 1948.
2. F. H. PERRIN und J. A. ALTMAN, J. Opt. Soc. Am., **41**, 265, 1951.
3. E. W. H. SELWYN, Phot. J., **88 B**, 6, 1948.
4. R. BRUSCAGLIONI, Ottica, **1**, 23, 1935.
5. R. N. WOLFE und F. C. EISEN, J. Opt. Soc. Am., **40**, 143, 1950.
6. Uspelnii Nauchnoi Fotografii, **4**, 106, 1955.
7. G. WOLFSON, Strenge Theorie der Interferenz und Beugung. Handb. d. Phys. Bd. XX, Springer, Berlin, 1928. S. 306.

ПРОСТОЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СЛОЕВ ФОТОЭМУЛЬСИИ

Й. ПОЦА

Р е з ю м е

К исследованию разрешающих способностей можно применить такой растр, при котором в ряде Фурье прозрачности имеются высокие гармоники с большими амплитудами. Наблюдаемый компонент Фурье наивысшего порядка измеряется таким путем, что отпечатанный на слой растр используется в качестве оптической решетки.

ON THE CONSTRUCTION OF THE LATTICE OF IONIC CRYSTALS FROM THE VIEWPOINT OF CLOSE PACKING

By

K. SASVÁRI

CENTRAL CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, BUDAPEST

(Presented by Á. Budó. — Received 14. IX. 1957)

In dealing with the question, why do the crystalline materials crystallize in their characteristic modifications, the author searched for a connection between the geometry of crystal lattices and the chemical composition. He succeeded in constructing the most simple crystal lattices of the compounds AX on the basis of close packing supported by the PAULING's coordination principle and the essential assumption of most even distribution of the constituent ions and the possibility of dividing the crystal lattices into close-packed ionic planes.

On the basis of analogy an explanation is given for the appearance of body-centered cubic lattices in some elements. This fact may be explained as being the consequence of two kinds of electron configurations in the same metallic atoms resulting in the $CsCl$ crystal lattice.

1. Introduction

The chemical elements and compounds are known almost only in crystalline modifications. The same crystalline matter may have different appearance depending on the external circumstances. On the other hand some crystalline materials can exist in different polymorphic modifications at the same temperature. The morphology and ionic arrangement is also in this case not only a consequence of the constitution of the ions but also of the external circumstances of the development of the crystalline phase (e. g. ZnS , SiO_2 , TiO_2 etc.).

Stable atomic arrangement is realized when the energy is minimum, and the stability of the lattice is the greater the deeper this energy minimum lies. The realization of several kinds of polymorphic modifications is made possible by the existence of different relative energy minima in the lattice. Which of them will be realized depends on the circumstances of the crystallization process. The transformation from one modification to the other takes place mostly by thermal influence, but sometimes a mechanical effect is enough for the change (e. g. ZnS). A transformation of this kind is possible only in one direction, i. e. when the change proceeds from a relative higher energy minimum to a deeper one, as is the case for TiO_2 or ZnS . In many crystalline materials the polymorphic transformations are reversible, but then the different polymorphic modifications belong to different temperature intervals (e. g. S , WO_3 , SiO_2 etc.).

How many polymorphic modifications do exist and of what kind their atomic arrangement is, depends only on the original characteristics of the indi-

vidual atoms and on such characteristics which the atoms assume, when they come into the vicinity of each other; consequently every material has its own crystal lattice.

The possibility of giving in advance the crystal structure of any material by theoretical calculation of the lattice energy or by geometrical considerations and the chemical composition would be of great advantage.

For a long time it has been possible to determine with relatively great precision the geometry of the atomic arrangements in the crystal lattices by means of X-ray diffraction methods and all kinds of alterations in it. But we must leave the question without answer, why is the energy minimum that of the atomic arrangement determined by X-rays and whether only the modifications determined up to date exist or whether it is possible to get still others by choosing the proper external circumstances. Attempts have been made to answer the question by calculating the lattice energy theoretically, but the issue is hopeless for the present. Therefore it does not seem superfluous to investigate whether there exists a systematical correlation between lattice geometry, chemical composition and the ways of lattice transformation on the basis of the crystal structures as they are known.

As we have to deal with a difficult problem we apply our ideas for the present only to such materials in which there are no chemical radicals, and among these we prefer the ionic crystals with the simplest chemical formulae.

2. A general survey

The atoms and ions, respectively, may be looked upon in the first approximation as solid spheres. Not considering for a moment their weights and mutual interactions, the atoms of different sizes, shaken in a vessel which protects them from falling apart, assume the arrangement with smallest volume. We may suppose that this characteristic is preserved in the crystal lattice too i. e. *the ionic arrangement is in all cases characterized by the closest packing.*

In consequence of the Coulomb attraction, however, the purely geometrical arrangement will be modified in such a way that the lattice has energy minimum. Progress into the possible atomic arrangements cannot yet be followed on the energetical side either by experiments or calculation. But we know that in the final arrangement PAULING's coordination principle is always aimed at undoubtedly in most cases as a condition of the energy minimum.

The condition of close packing of a given ionic complex can usually be satisfied by several ionic distributions among which some are fulfilling PAULING's principle but not always all of these are realized among the structures known to exist, only those in which the distribution of the different ions is the most even. The author has referred to this elsewhere [1].

TiO_2 appears in three different close-packed crystal lattice types from which rutile is the most stable. Still a greater variety is found in SiO_2 . Other compounds with the composition AX_2 as WO_2 , MoO_2 etc., are known only in one crystalline modification with the most stable rutile lattice.

It has not been decided up to now whether the fact that the crystal modification of brookite and anatase is known only for TiO_2 is a consequence of the considerably differing electronic configuration characteristic of the Ti^{+4} ion or else it is difficult to find the circumstances which would favour the formation of the brookite and anatase type modifications of such compounds AX_2 which exist in the rutile lattice type. It is not confirmed that no such conditions exist, but if they do, it is probably very hard to reach them and thus these lattice types cannot be realized easily for the compounds mentioned above.

In the formation of regular ionic close packing the ratio of ionic radii plays a great part, moreover, close packing is considerably affected by the electronic configuration of the ions forming the crystal lattice. Both the ionic radii and electron configuration which are related to each other are changed by the polarization effect of the neighbouring ions.

Close packing of the same atoms is characterized by contact between neighbouring atoms and the symmetry of their spatial arrangement. The close packing is mostly deformed which results in loosening of the lattice, but this loosening of the packing can take place only to such an extent that the cations and their neighbouring anions remain in contact with each other. Sometimes the two kinds of atoms form separate close packings, in the sense that only the symmetry of the close packing remains, and so as to fulfil the regular distribution of the different ions, the two close-packed ionic frames are placed in each other (e. g. rock salt).

In other cases the close packing is formed only by the anions and the cations are distributed in the cavities of the anionic framework, mostly with lower symmetry than that of the close packing. We can also speak of a close packed anionic frame if it occurs in the crystal lattice only in periodically repeated sections, as in the layer lattices.

The crystal lattice of homogeneous close packed atoms can be disjoined into close-packed atomic planes, which are also connected to each other according to the close-packing. The same is the case, when the lattice is built from different kinds of atoms, but then the close-packed atomic planes are not always connected strictly in the sense of closepacking. The recognition of this phenomenon seems to be very important as, in most cases through the geometrical construction of the ionic crystal lattices, it makes possible to start from the close-packed ionic planes. On further considerations we shall follow this way.

3. Ionic lattices of the composition AX

The simplest case, both from the geometrical and energetical point of view is encountered by the ionic crystals with the composition AX (A = cation, X = anion). The ratio of valencies is then $Z_A : Z_X = 1$, consequently as long as the electronic distribution of the two kinds of ions may be regarded as centrally symmetrical, not considering the effect of polarization, and the kind of bonding is the same throughout the whole lattice, we cannot distinguish the positions of the anions and cations from each other in their close packing in space, according to the ratio of ionic radii this kind of ionic crystals can, however, be divided into three different types of close-packed ion lattices, which are known as CsCl, NaCl and ZnS lattices.

4. The CsCl lattice

When the ionic radii of the two kinds of atoms differ only in such a manner that $1 \geq (r_A : r_X) \geq 0,732$ i. e. the smaller atoms have not enough

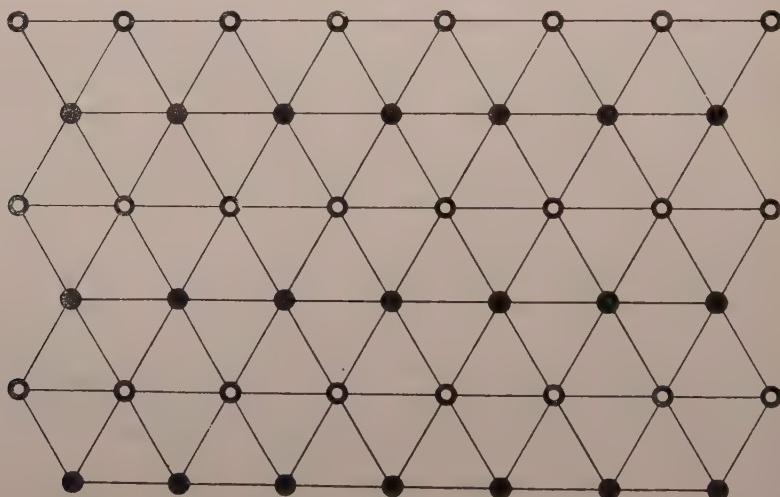


Fig. 1. Schematical representation of a close-packed ionic plane with equal number of anions (empty circles) and cations (dark circles) in a regular distribution

room in the centres of the cubes of bigger ones and the polarization effect of the cations is very small, the most uniform distribution of two kinds of ions can be realized in such a way that the close-packed anionic planes consist of equal numbers of cations and anions in a regular distribution as in Fig. 1.

Such a distribution cannot attain the strict symmetry of the close-packing of the same atoms in the case of tightest fitting the difference increasing with

decreasing ratio $r_A : r_X$. Further distortion of the symmetry will take place by arranging these ionic planes with such limitations, that the places of cations and anions cannot be distinguished geometrically and the cations must be as far from each other as possible.

The arrangement of the ionic planes (Fig. 1) cannot be realized by the close packing of the same atoms if we want the cations not to be neighbours, since this never occurs in the known ionic structures. The cations get the farthest from each other, when rows of the same ions are placed above each other in the subsequent ionic planes but displaced relatively to each other in the

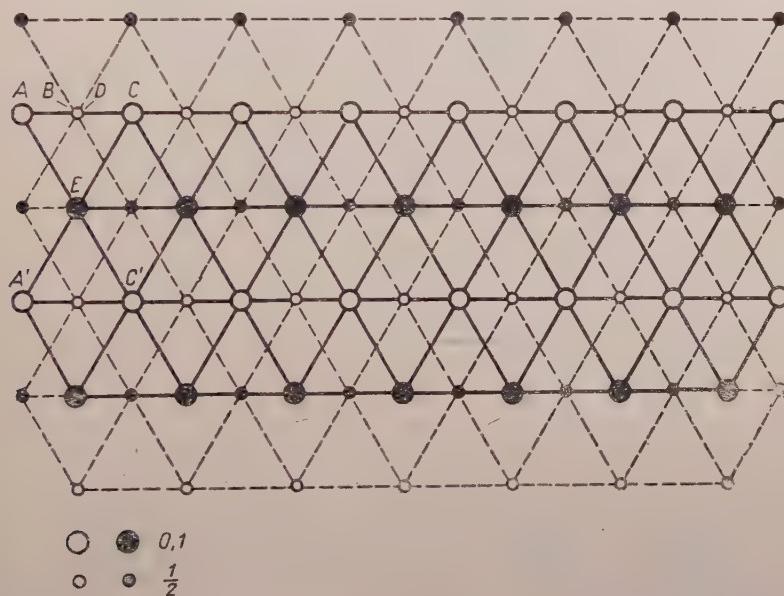


Fig. 2. Schematical representation of the spatial fitting of the close-packed ionic planes of Fig. 1 which obey most of the conditions of crystal-lattice building

direction of the rows by half the distance of two neighbouring ions (Fig. 2). The sequence of the close-packed ionic planes is

$$A \ B' \ A \ B' \ A \ B' \dots$$

i.e. similar to that in the hexagonal close packing, only the manner of setting is different from the one here.

If we want the cations to be connected in this geometrical arrangement to all neighbouring anions in the same way, the anions A , B , C and D in Fig. 2 must be on the corners of a square and above the centre of this square the cation E must be at such a distance, that it touches the anions, A , B , C , D , i.e.

$$\overline{AE} = \overline{BE} = \overline{CE} = \overline{DE} = r_A + r_X.$$

This is effected if the distance of the neighbouring close-packed ionic planes

$$\frac{DB}{2} = \frac{AB \cdot \sqrt{2}}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

where $a = AB$ is the side of the square.

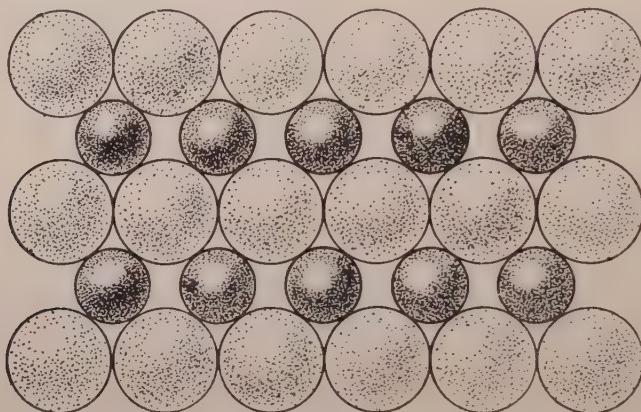


Fig. 3a. The disturbed close-packed ionic plane of CsCl lattice (110) with spheres of $(r_A : r_X) = 0,732$

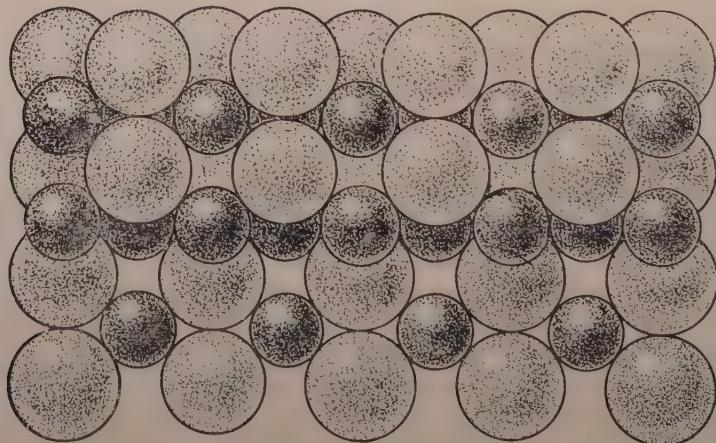


Fig. 3b. The spatial fitting of planes of Fig. 3a with spheres

As among the anions surrounding the cation E none is distinguishably geometrically from the others, the distance of two neighbouring rows in succession containing only anions and cations, respectively, must be $\overline{AA'} = \overline{AB}$. That means that the cation E is in the centre of the cube, whose corners

BCD and $A'B'C'D'$. As $EC = r_A + r_X$ is the half of the body diagonal of the cube, the edge of the cube will be

$$AB = a = \frac{2}{\sqrt{3}} (r_A + r_X).$$

Thus, on the basis of the suppositions made above, we obtain the crystal lattice which is known as CsCl lattice, and in which the coordination number

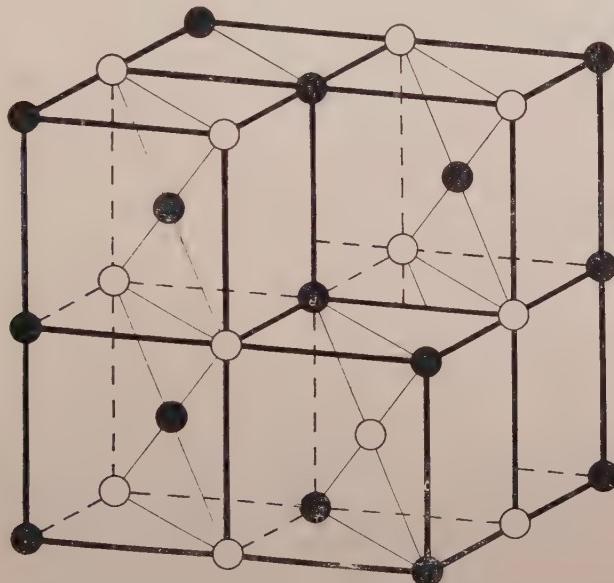


Fig. 4. The unit cell if the close-packed ionic planes of Fig. 3a are fitted according to Fig. 3b with different ionic rows above each other. One quarter of the cell is left off for greater clearness. The two kinds of ions are represented by empty and dark circles, resp.

8. The PAULING coordination principle is satisfied in each of the cubes containing one cation and one anion. The disturbed ionic planes and their succession is demonstrated by spheres in Fig. 3.

It seems evident that the close-packed anionic planes of Fig. 3a could be arranged in such a way that in the successive planes alternately the different ionic rows are always above each other. In this case, however, the real cell would have double edge and the cations would be surrounded partly by cations as is shown in Fig. 4, which is contrary to our conditions and has never been found experimentally.

The third possibility of the succession of the ionic planes i. e. in a manner in which they are turned towards each other must be rejected as the ionic

planes have no hexagonal symmetry and the ionic distance is not the same in the different directions.

Therefore if the ratio of the ionic radii is greater than 0,732 the hexagonal lattice gives in most cases the crystal structure. Some exceptions are known and mention of these will be made later.

5. The NaCl and NiAs lattices

If the ionic radii in compounds AX differ more than in CsCl, namely $0,732 \geq (r_A : r_X) \geq 0,225$, the close-packed anionic planes consist only of one kind of ions. Thus there are close-packed planes of anions and cations, respectively. These planes can be fitted together, according to the ratio of the radii, in different ways in alternating sequence to realize the most even distribution of the ions.

One of them is realized, by strictly close packing, if the ratio of the ionic radii is between 0,732 and 0,414, that is

$$r_A + r_X \geq r_X \sqrt{2},$$

or in other words the cation is equal to, or greater than, that sphere which finds room in the octahedron formed by equal anion spheres.

In principle the fitting of the ionic planes can be imagined in both hexagonal and cubic close packing, where the two kinds of ions build the close packed planes together or either both or one kind of ionic plane separately has sequence of close packing and the two close packed frames are fitted into each other.

Supposing hexagonal close packing of the close packed ionic planes the sequence of them may be

$$A\ b\ A\ b\ A\ b\ A\ b\ \dots \quad \text{or}$$

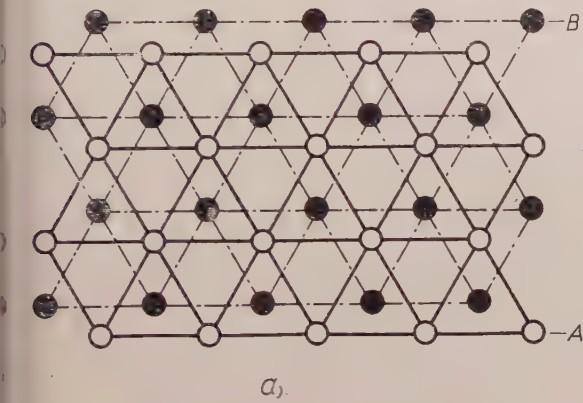
$$A\ c\ B\ c\ A\ c\ B\ c\ A\ c\ B\ \dots,$$

where the capital letters mean the close packed plane of the anions and the small ones that of the cations.

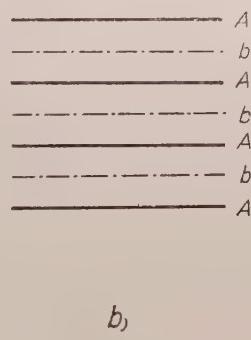
In the first case, Fig. 5, the two kinds of planes form the spatial close packing together and although the situation of the two kinds of ions cannot be distinguished from each other in a geometrical sense, each kind of ion is in a triangular prism of the other ions, and in this way the packing of ions is not the tightest and the distribution is not the most even.

In the second case, Fig. 6 only the anions with greater ionic radii are in close packing and their close-packed planes preserve the plane positions A and B . For the close-packed planes of the smaller cations the plane position would remain. Then anions and cations could be distinguished geometrically and the cations would come too near to each other.

Thus, the possibility of hexagonal close packing must be rejected for crystals with the composition AX , if the bonding is ionic and the ratio of ionic radii lies between 0.732 and 0.414, but it can be imagined for such compounds the composition AX in which the bonding is not homogeneous and where

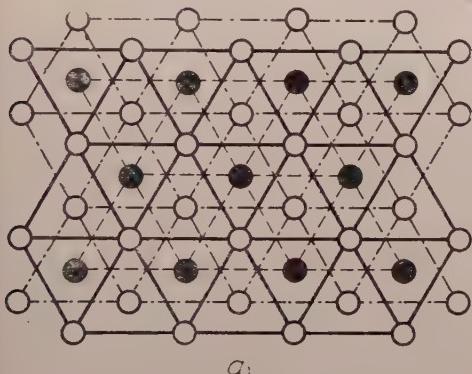


a) perpendicular to the planes

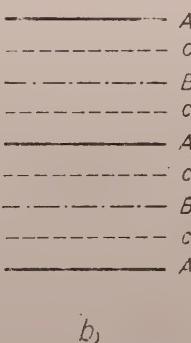


b) parallel to the planes

5. The fitting of two kinds of close-packed ionic planes in a schematical representation according to the hexagonal close packing with a plane sequence of $AbAbAb\dots$ in two projections



a) perpendicular to the planes



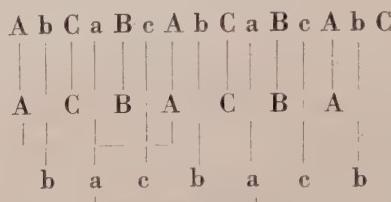
b) parallel to the planes

6. The fitting of two kinds of close-packed ionic planes in schematical representation according to the hexagonal close packing with a plane sequence $AcBcAcBc\dots$, if only the anionic planes (empty circles) build a spatial close-packing

sequently geometrically distinguishable positions would be allowed for the arrangement of the two kinds of atoms. This supposition is justified by the fact that NiAs, which is not an ionic but a semi-metallic compound, has partly covalent and partly metallic bonds and crystallizes in this way.

If we assume the cubic close packing of the close-packed ionic planes it with last, in a manner that the two kinds of ionic planes build the spatial

close packing together, the type of the close-packed anionic and cationic planes following each other in an alternate sequence will be the following:



In this case the two kinds of ions form a spatial close packing not only together but also separately, outlined in the scheme of letters and in Fig.

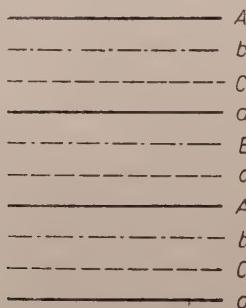


Fig. 7. The sequence of two kinds of close-packed ionic planes in schematical representation according to the cubic close packing

and the two close-packed ionic frames are fitted together, so that all the conditions made above are fulfilled.

Both kinds of ions are situated in the octahedral cavities of the other ions and, since there are as many octahedral cavities as ions, all of them are occupied. Therefore only one solution of this arrangement exists and we get the unit cell of the well-known NaCl lattice type.

There are a few ionic compounds AX which crystallize in NaCl-type lattice, although the ratio of ionic radii falls outside the limitation given above. Such examples were already mentioned in the case of the CsCl lattice.

6. The ZnS lattice

If the ratio of the ionic radii of the ionic compounds AX is limited by inequality

$$0,414 \geq (r_A : r_X) \geq 0,225,$$

e. the radius of the cation is smaller and greater resp. than is necessary to fill
 t exactly the cavities of octahedra and tetrahedra of anions resp. then the
 use packed ionic planes of anions and cations resp. can be fitted together in
 other way than that described in the former paragraph. Namely, in this case
 e contact of the cations with all of the anions surrounding them can be accom-
 plished only if the cations get into the tetrahedral cavities of the anionic
 umework. This can be done if both the anionic and cationic close packed
 anes are building the same spatial close packing separately, fitted together
 the sequence $A\ a\ B\ b\ C\ c\ A\ a\ B\ b\ C\ \dots^*$ in the cubic close packing and
 $a\ B\ b\ A\ a\ B\ b\ A\ a\ B\ \dots$ in the hexagonal close packing. Then ions of both

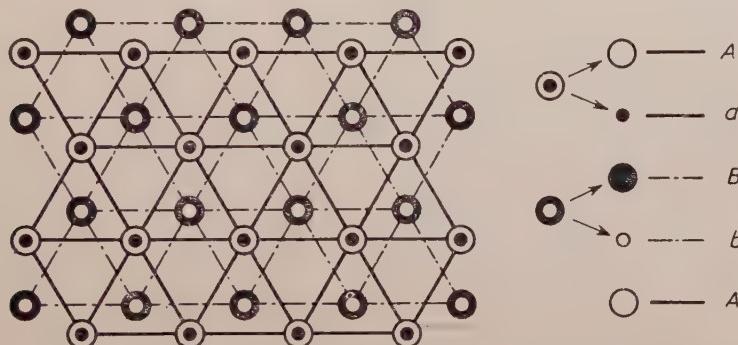


fig. 8. The fitting of two kinds of close-packed ionic planes according to the cubic close packing by the tetrahedral coordination. The schematical representation is a projection perpendicular to the planes. On the right side there is an explanation of the meaning of sequence of the planes represented by different circles and lines

inds are in the tetrahedral cavities of the close-packed framework of the other
 ind of ions. This holds whether the close packing is cubic or hexagonal as
 pen in Fig. 8 and 9.

In both the cubic and the hexagonal close packing there are twice as many
 tetrahedral cavities as atoms, therefore in the former case the cations occupy
 only half of them and the arrangement of the cations in the tetrahedral cavities
 of the close packing can be achieved in two different ways, but these cannot
 be distinguished geometrically from each other. Thus there is only one solution
 for each kind of close packing, in which the occupied tetrahedra are sharing
 corners and every corner belongs to four tetrahedra.

Both solutions derived above are realized in nature as the sphalerite
 lattice (cubic close packing) and as the wurtzite lattice (hexagonal close packing).

Regarding the tetrahedra which are filled in the two kinds of close-packed
 lattices it is easy to recognize that they are all of the same orientation i. e. one

* A, B, C are subsequent planes of one kind of atoms and a, b, c are subsequent planes
 of other kinds.

side plane of them is parallel to the close-packed ionic planes. Therefore two opposite directions rectangular to the close-packed ionic planes are equivalent to each other, and there must be a polar axis in both lattices. A matter of fact both the sphalerite and wurtzite lattice has a polar axis.

Almost in all compounds with ZnS lattice, the ratio of ionic radii falls outside the range established above, but with a few exceptions these compounds have atomic lattices instead of ionic ones, and this is the reason why with these compounds the superposition of the close-packed atomic planes is accomplished such a way that it leads to tetrahedral and not octahedral coordination.

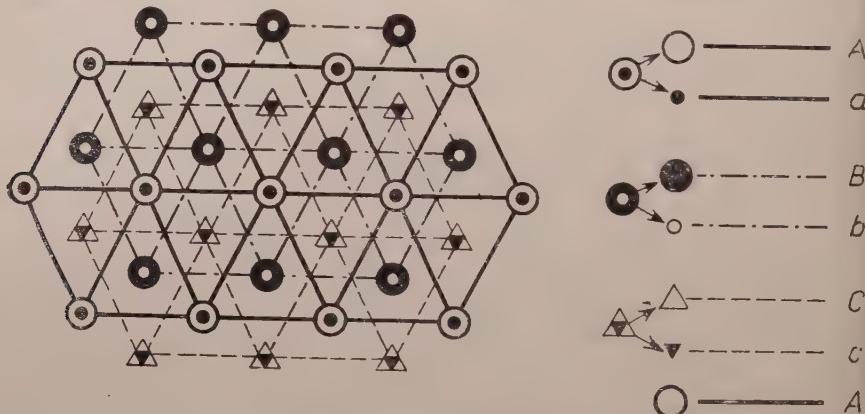


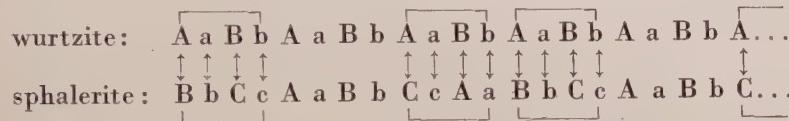
Fig. 9. The same as Fig. 8 but with hexagonal close-packing

ZnS, MnS, MnSe and AgI* appear either with the sphalerite or with the wurtzite lattice. Other compounds are known at present only in one of the two ZnS modifications. In the latter case the compounds of ZnS lattice are stable only in one of these modifications and a second modification is forbidden or only possible at higher temperatures. For the present, however, it is not possible to reject the assumption that there may be such external circumstances which lead at room temperature to the second ZnS modification.

SCHEEDE [2] and SCHEEDE and GANTZKOW [3] showed, that by a mechanical effect by powdering wurtzite turns into sphalerite and conversely, by heating to a temperature of 1100–1150 °C sphalerite turns into wurtzite which remains in this configuration also when the sample is cooled again to room temperature. From this we can conclude that the most stable lattice ZnS exists with cubic close packing at room temperature and with hexagonal close packing at high temperatures, which latter can be undercooled to room temperature.

* AgI has a third modification too, which has a complicated cubic lattice.

The mechanism of interchange of the two ZnS lattices can be recognized easily if we regard it from the point of view of close packing. Let us write the sequence of the close-packed ionic planes of the two crystal modifications above each other in the following scheme :



One modification changes into the other, if the ionic planes connected by arrows make a glide parallel to themselves so that this plane types which are connected by arrows change into each other. It is easy to understand that with the same gliding a close-packed plane of type *A* turns into *C*, then *B* turns into *A*, and in the same manner if *A* turns into *B*, *B* into *C*. This can be visualized by the following schemes :



In this way, during the transformation by which the two ZnS modifications turn into each other, the plane group marked by full horizontal lines make their glides, without changing their positions relative to each other i. e. by the transformation the plane groups marked glide on each other in a definite manner, which does not demand great energy. The two kinds of glides take place in an alternate sequence during the transformation.

7. Discussion

The purely geometrical conditions accompanied by those related above are mostly enough to determine the type of crystal structure for the compounds of the composition AX . But one meets with exceptions. Thus, CaO , SrO , BaO , AgF etc. should have the CsCl structure, all the same they appear in the NaCl structure. In these cases the electron configuration of one or both of the ions must be the cause, which does not allow the close-packed ionic planes to consist of more than one kind of ions and this brings about the NaCl structure instead of CsCl .

The transformation of the CsCl lattice into NaCl type at higher temperatures may be the consequence of a change of electron configuration of the ions.

On the basis of analogy these conceptions lead us further to the supposition that the body-centered cubic lattice of metals like alkaline metals and other

metallic elements like Ba, Mo, W, Fe etc. and some lattices of alloys of composition AX as LiAl, MgAg, CuZn etc. must have a CsCl lattice. It is that in these cases the bonding is metallic but it resembles the ionic bond in that the electron distribution of the atoms is spherically symmetrical like of ions, and this seems to make possible to use close packing for the metal elements in the same way, as in the ionic crystals of the composition AX .

The CsCl lattice type of the metallic elements and alloys may be understood to mean that in these metals the two kinds of atoms exist in equal numbers with two different electron configurations. Similarly the change of the electron configuration with temperature must be the basis of the transformation α -Fe into γ -Fe and further into δ -Fe.

The two kinds of electron configuration of the same metallic atoms take place in such a way that the one half of the atoms give more free electrons to the electron gas of the metallic lattice than the other half or else the change in the electron distribution occurs in the inner part of the atoms. In the case one kind of atoms would be more positive than the other and the bonding of the lattice could be partly ionic. Refined electron-density measurements could perhaps decide this supposition if it were carried out in a projection of the plane (110), which is the closest-packed atomic plane in the body-centered cubic lattice.

In the alkaline metals with one valency electron the cause of the difference in the electron distribution is most probably the existence of internally excited atoms. Change in excitation may also be responsible for the turning of Na from cubic close packing when lowering the temperature as was shown by BARRETT.

The tetrahedral coordination of the compounds AX in the close packed i. e. the appearance of the ZnS lattice may be imagined not only by an ionic bond if the ratio of the ionic radii has a proper value, but also then when directed covalent bonding suitable for the tetrahedral coordination is present and in this case the ratio of atomic radii has less significance than in purely ionic bonding. And just this must be the case for both crystal types of the compounds AX and the elements with ZnS lattice, which are almost homopolar.

The simplest case of close packing is that found in the compounds AB . But it can be recognized in the crystal lattices of more complex compounds too. The construction of these crystal lattices on the basis of close-packing is in progress.

REFERENCES

1. K. SASVÁRI and A. ZALAI, Acta Geologica, **4**, 415, 1957.
2. A. SCHEEDE, Z. phys. Chem., **106**, 386, 1923.
3. A. SCHEEDE and N. GANTZKOW; Z. Phys., **15**, 184, 1923.
4. BARRET, Amer. Mineral, **33**, 749, 1948.

ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ

К. ШАШВАРИ

Р е з ю м е

Занимаясь вопросом, почему появляются кристаллические вещества с известной структурой, автор искал зависимость между геометрией кристаллической решетки и химическим составом. Он сконструировал решетку ионных соединений самых простых составов A_2X на основе плотнейшей упаковки ионов при следующих ограничениях: всегда выполнялся координационный принцип Паулинга, и осуществлялось самое равномерное распределение ионов. В основе предположения при построении геометрических структур лежал тот факт, что кристаллические решетки можно разделить на плоскости, заполненные плотноупакованными ионами. На основе аналогии автор считает, что причина возникновения кубической пространственно центрированной решетки у отдельных металлов состоит в том, что атомы данных металлов присутствуют одинаковыми числами в двумя различными электронными конфигурациями, вследствие чего кристаллизируют решетку $CsCl$.

ZU KUSNEZOWS »GEGENSEITIGEM SCHLEIFVERFAHREN«

Von

I. TARJÁN und GY. TURCHÁNYI

INSTITUT FÜR PHYSIK DER MEDIZINISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von Á. Budó. — Eingegangen 14. IX. 1957)

Bei Natriumchloratkristallen wurden die Bedingungen der Anwendbarkeit des Verfahrens des gegenseitigen Schleifens von Kusnezow untersucht. Die Voraussetzung war, dass die Methode richtig ist, wenn von Flächen mit gleichem Index z. B. (100) gleiche Massen abgeschliffen werden. Nach unseren Untersuchungen wird dies z. B. bei der Verwendung vom Druck 25 kp/cm² und grauem Schmiegelpulver »350« innerhalb 2% erfüllt. Unter denselben Umständen erweist sich beim Zusammenschleifen der Flächen mit verschiedenen Indexen die von der Fläche mit höherem Index abgeschliffene Masse als kleiner als die von der Fläche mit kleinem Index. Die gefundenen Verhältnisse weichen von den auf Grund der einfachen Voraussetzungen von Kusnezow zu erwartenden Verhältnissen ab, was wahrscheinlich mit der Kompliziertheit der bei dem Schleifen auftretenden Erscheinungen verknüpft ist.

W. D. KUSNEZOW [1, 2] hat vor einigen Jahren eine neue, von ihm »das Verfahren des gegenseitigen Schleifens« benannte Methode für die Bestimmung der spezifischen Oberflächenenergie der festen Körper eingeführt. Seither wurde die Methode auch von anderen Forschern angewandt [3]. Im folgenden sollen wir einige Bemerkungen bezüglich des Verfahrens des gegenseitigen Schleifens machen.

1. Wir besprechen von dem Verfahren KUSNEZOWS nur so viel, wie es einsichtlich unserer Messungen von Wichtigkeit ist.

KUSNEZOW schliff mittels Schmiegelpulvers mit der Hand verschiedene bröde Substanzen miteinander und erwies vom Verhältnis der abgeschliffenen Volumina, dass er mit dem Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergie der betreffenden Substanzen identisch ist. Er ging bei der Erörterung der während des Schleifens vor sich gehenden Prozesse von zwei Voraussetzungen aus:

a) Die Größen der von den zwei Substanzen abgeschliffenen Partikeln sind sie gleichen.

b) Die für das Schleifen verwandte Energie verteilt sich in gleicher Weise auf die zwei Kristalle.

Nach KUSNEZOW werden die Messergebnisse durch die Feinheit des Schmiegelpulvers, die Menge der abgeschliffenen Masse, den Druck usw. nicht wesentlich beeinflusst.

2. Wesentlich für die Zuverlässigkeit der aus dem gegenseitigen Schleifen erzeugten Schlüsse ist die Verlässlichkeit des Verfahrens, die Reproduzierbarkeit und der Fehler der Messung. Man kann diesbezüglich am einfachsten

Untersuchungen machen, wenn man zwei Stücke von derselben Substanz miteinander schleift, und zwar Flächen von gleichem Index, womöglich von gleicher Beschaffenheit; auch die Bewegungsrichtung sei in Bezug auf Orientierung bei beiden Kristallen die gleiche. In diesem Falle erscheint nämlich begründet zu erwarten, dass die abgeschliffenen Gewichte gleich werden; das heißt, dass ihr Verhältnis gleich $1:1$ ist. Darum schlichen wir im ersten Teil unserer Untersuchungen die Fläche (100) eines Natriumchloridkristalls mit der Fläche (100) eines anderen Natriumchloridkristalls (Figur 1). Die Kristallklötze wurden von den von uns gezüchteten Kristallen abgespalten und beim Schleifen waren die Kanten der Klötze parallel. Diese Messung

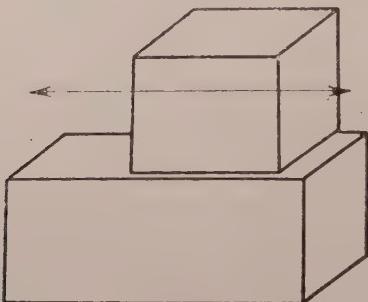


Fig. 1. Die Anordnung der Kristalle beim Schleifen. Die Grösse der zusammengeschliffenen Oberflächen: obere cca $1 \times 1 \text{ cm}^2$, untere cca $1 \times 2 \text{ cm}^2$. Die Periode der Bewegung cca 2 s, Amplitude cca 0,5 cm

können auch gleich auf das oben erwähnte Problem eine Antwort geben: Der Quotient der abgeschliffenen Gewichte von der Feinheit des Schmirgelpulvers, von dem angewandten Druck usw. in bedeutendem Masse abhängt. In unseren weiteren Untersuchungen ebenfalls mit Natriumchlorid wurden Flächen von verschiedenen Indexen verschliffen um KUSNEZOWS Feststellungen über den von $1:1$ abweichenden Quotienten der abgeschliffenen Gewichte zu kontrollieren [4].

3. Für das Schleifen wurde eine einfache Maschine konstruiert, welche den oberen Kristall mittels eines durch Elektromotor betriebenen Exzenter auf dem grösseren unteren Kristall bewegte. Wir veränderten den Druck von $0,25 \text{ kp/cm}^2$ bis auf $0,75 \text{ kp/cm}^2$. Schmirgelpulver von verschiedener Feinheit wurde angewandt, mit der Hand oder mittels eines automatischen Beschickers auf die Oberfläche des unteren Kristalls gestreut. Die ganze Vorrichtung wurde in einen mit Chlorcalcium getrockneten, geschlossenen Raum gestellt.

4. Die von dem Zusammenschleifen der Flächen mit Index (100) erhaltenen Ergebnisse stellt die Tabelle I dar. Die angegebenen Daten wurden von vielen Messungen ausgewählt, um die kennzeichnenden Merkmale zu zeigen.

Nach dem Schleifen siebten wir die Mischung von Schmirgelpulver und Kristallpulver durch. Die Körnchengröße des Schmirgelpulvers bestimmte die Größe des Siebes. Das Gewicht der auf dem Sieb gebliebenen Kristallteilchen ist in der Tabelle mit der Bezeichnung »Gewicht der abgesprungenen Teilchen« angegeben. Diese Bruchstücke ergeben sich nämlich eigentlich nicht vom Schleifen, sondern sie sind von den Kanten abgesprungene Teilchen. Ihr Gewicht ist nur ungefähr bestimmbar, und es ist auch nicht ausgeschlossen, dass nach dem Abspringen ein Teil von ihnen sich zermahlt und so klein wird, dass er im Sieb schon durchfällt. Wir beobachteten sorgfältig unter verschiedenen Umständen (z. B. Beschickung des Schmirgelpulvers auf verschiedene Weise) die Art des Absprungs und das weitere Schicksal der abgesprungenen Teile und fanden, dass die zermahlene Menge nach unserer Schätzung nicht zu viel war, und die wirkliche Menge der abgesprungenen Teilchen höchstens um 10—20 Prozent mehr sein konnte als die in der Tabelle angegebene. Die Dimensionen der Bruchstücke (manchmal mehrere mm lange und ungefähr 1 mm dicke Nadeln) sind von den Dimensionen der Kristallpulverteilchen gut unterscheidbar; das Abfallgemisch wurde durch Siebe von verschiedener Masche gesiebt, und das Gewicht des im Sieb gebliebenen Bruches wies höchstens eine 10—20 prozentige Abweichung auf.

Die in der 2. und 3. Spalte angegebenen Angaben zeigen den *vollen* Gewichtsverlust der Kristallklötze, dieser Fehler betrifft aber das Wesen unserer weiteren Bemerkungen nicht.

Die abgeschliffenen Gewichte waren in jedem Falle zwischen 10 und 200 g. Wir versuchten auch hier die Fehlermöglichkeiten zu vermindern, z. B. In Fehler der dadurch entsteht, dass das abgeschliffene Pulver an dem Kristall haften bleibt, und der Kristall beim Abwischen vor dem Abwägen »geschliffen wird«, und außerdem dadurch unentfernelches Schmirgelpulver in den Kristall eingepresst wird.

Die Beschickung des Schmirgelpulvers auf verschiedene Weise und in verschiedenen Intervallen ändert natürlich auch den Wert der abgeschliffenen Substanzen selbst bei demselben Experiment, und beeinflusst auch die Menge der abgesprungenen Teilchen bis zu einem gewissen Grade; dies führt aber insichtlich des Verhältnisses der abgeschliffenen Massen zu keiner wesentlichen Abweichung.

Die 4. Spalte stellt die Differenz der von den unteren und oberen Kristallen abgeschliffenen Gewichte dar, und zwar ausgedrückt durch die Prozentzahl des kleineren Wertes. Diese Angaben zeigen also, in welchem Grade das Verhältnis der abgeschliffenen Gewichte von dem erwarteten Wert 1 : 1 abweicht. Es scheint unzweifelhaft, wenigstens bei Natriumchlorid, welches ein gut spaltbarer Kristall ist, dass das Verhältnis von der Grösse der Schmirgelkörnchen abhängt (Tabelle I, 1—15) und der angewandte Druck auch eine Rolle spielt (Tabelle I, 16—25). Wir kamen dem Verhältnis 1 : 1 beim Druck 0,25 kp/cm²

Tabelle I

Gegenseitiges Schleifen von Flächen (100) und (100) bei Natriumchlorid. Schleifrichtung [1]

1	2	3	4	5	6
Nr	Von dem		Die Differenz zwischen den Angaben der Spalte 2 und 3 in %*	Gewicht der abgesprungenen Teilchen in mg	Andere Angaben
	oberen	unteren			
	Kristall abgeschliffene Gewichte in mg				
1	165,2	145,1	14	1,4	
2	45,9	34,9	28	3,8	Druck 0,25 kp/cm ² Graues Schmirgelpulver »100«
3	40,8	49,3	21	5,1	
4	295,3	335,2	14	1,2	
5	10,2	9,1	13	0,4	
6	61,8	67,7	10	—	
7	37,5	33,3	13	1,0	
8	26,0	28,4	9	—	Druck 0,25 kp/cm ² Graues Schmirgelpulver »220«
9	27,9	30,7	10	1,0	
10	28,2	25,0	13	—	
11	75,2	76,7	2,0	0,2	
12	111,5	109,8	1,6	—	
13	38,3	38,1	0,6	—	Druck 0,25 kp/cm ² Graues Schmirgelpulver »350«
14	40,4	41,1	1,7	—	
15	13,4	13,2	1,5	—	
16	41,3	47,0	14	—	
17	63,1	71,6	13	—	
18	50,7	42,7	19	0,6	Druck 0,5 kp/cm ² Graues Schmirgelpulver »350«
19	128,5	177,1	38	—	
20	60,2	50,1	20	0,7	
21	66,0	74,0	12	0,2	
22	29,6	31,1	6	—	
23	13,3	9,9	34	0,2	Druck 0,75 kp/cm ² Graues Schmirgelpulver »350«
24	74,5	88,4	19	0,1	
25	12,9	9,1	42	—	

* Immer auf den kleineren Wert bezogen.

und beim grauen Schmirgelpulver »350« innerhalb 2 % nahe. Bei grösserer Belastung und im Falle gröberen Schmirgelpulvers ergeben sich von dem erwarteten 1 : 1 wesentlich abweichende Verhältnisse. Diese Angaben können im Zusammenhang mit der Anwendung der gegenseitigen Schleifmethode im allgemeinen erwägenswert sein. Übrigens ist es nicht wichtig, dass die Streuung um

Verhältnis 1 : 1 im Falle des grösseren Druckes und des gröberen Schmirelgel-pulvers grösser ist, sondern, dass man den Wert 1 : 1 in solchen Fällen niemals erhalten kann; man bekommt immer wesentlich abweichende Werte. Unter Berücksichtigung auch der nicht mitgeteilten Angaben, kann man scheinbar bei Vermehrung der abgeschliffenen Mengen auch im Falle gröberen Schmirelgel-pulvers dem Verhältnis 1 : 1 näher kommen, dies ist aber nicht überzeugend. Die Zuverlässigkeit der Messungen wird nämlich beeinträchtigt z. B. durch den Umstand — hauptsächlich bei den gut spaltbaren Kristallen —, dass eben bei grösseren abgeschliffenen Mengen infolge der unvermeidbaren Unterschiede in den Dimensionen der Kristalle wie auch der Mangelhaftigkeit der Anpassung an den Kristallen überstehende Ränder entstehen, die dann zum Abspalten von Teilchen führen können.

Dafür, dass die Grösse des Druckes eine Rolle spielt, kann vielleicht die Streuung der Grösse der abgeschliffenen Teilchen verantwortlich sein, aber die Hauptursache ist wahrscheinlich nicht darin zu suchen. Bei den Messungen kann nämlich auch eine andere Erscheinung, die Zusammenhäufung des Schmirelpulvers, auftreten: in mehreren Fällen haben wir bemerkt, dass das Schmirelpulver und die Kristallkörnchen sich auf dem einen der Kristalle an der Oberfläche haftend zusammenhäuften, und der so entstandene »Ballen« dann nur den anderen Kristall schliff. Diese Erscheinung erschwert die Messungen, die Oberflächen der Kristalle sind ja niemals vollkommen glatt (ganz gleich ob mit gespaltenen oder mit polierten Oberflächen begonnen wurde), und dieser Umstand begünstigt das Auftreten der erwähnten Erscheinung.

Bei Anwendung gröberer Schmirelkörnchen ist die Zusammenhäufung weniger wahrscheinlich, aber nach dem oben Gesagten ist dies auch nicht beruhigend. Wenn die Richtung des Schleifens beständig verändert wird, tritt die Erscheinung wahrscheinlich nicht auf; aber wir können auch diesen Weg nicht einschlagen, denn aus den Angaben der Tabelle II kann man darauf

Tabelle II

Gegenseitiges Schleifen von Flächen (100) und (100) bei Natriumchlorid. Die Richtung des Schleifens bei dem einen der Kristalle [100], bei dem anderen [110]. Die abgeschliffenen Gewichte bezeichnen wir mit $m_{[100]}$, bzw. $m_{[110]}$; Druck 0,25 kp/cm², graues Schmirelpulver »350«

Nr	$m_{[100]}$	$m_{[110]}$	$\frac{m_{[100]}}{m_{[110]}}$	Gewicht der abgesprungenen Teilchen in mg
	in mg			
1	180,9	168,8	1,07	4,1
2	238,6	225,2	1,06	4,0
3	11,3	10,5	1,08	0,1
4	266,2	244,9	1,09	3,8
5	34,5	32,0	1,08	—

schliessen, dass z. B. beim Steinsalz »die Härte« der Fläche (100) richtungsabhängig ist, wodurch die Verhältnisse verwickelt werden.

Die Zusammenhäufung ist eine grobe Erscheinung, die nicht immer auftritt, aber es ist immer bemerkbar, dass einige Körnchen in die Kristalloberfläche einkleben, welche dann nur die andere Oberfläche kratzen. Die zwei Kristalloberflächen bedeuten etwa »Schleifpapier« füreinander, in dessen Ausbildung wahrscheinlich nicht nur »die Glätte« der Oberfläche eine Rolle spielt (die gröbere Oberfläche wird immer mehr geschliffen als die glatte), sondern möglicherweise z. B. auch die gegenseitige Lage und der Größenunterschied der Kristalle. Die Vorstellung, als ob die Schmirgelkörnchen zwischen den zwei Oberflächen hin und her rollten und diese gegenseitig ritzten, scheint also viel zu einfach zu sein.

Tabelle III

Gegenseitiges Schleifen der Fläche (100) mit Fläche von höherem Index bei Natriumchlorid. $m_{(100)}$ bedeutet das von Fläche (100), $m_{(110)}$ von Fläche (110) und $m_{(111)}$ von Fläche (111) abgeschliffene Gewicht. Druck 0,25 kp/cm², graues Schmirgelpulver »350«

Nr	$m_{(100)}$	$m_{(110)}$	$\frac{m_{(100)}}{m_{(110)}}$	Gewicht der abgesprungenen Teilchen in mg	Nr	$m_{(100)}$	$m_{(110)}$	$\frac{m_{(100)}}{m_{(110)}}$	Gewicht der abgesprungenen Teilchen in mg
	in mg					in mg			
1	268,1	229,0	1,17	4,3	6	648,6	532,8	1,22	1
2	90,9	78,6	1,16	—	7	315,8	255,0	1,24	1
3	89,2	76,1	1,17	—	8	208,9	171,7	1,22	0,9
4	44,2	38,5	1,15	1,5	9	116,2	94,2	1,23	0,3
5	44,5	37,7	1,16	—	10	91,0	74,2	1,23	0,7

5. Die Tabelle III stellt die bei Flächen mit verschiedenen Indexen erhaltenen Ergebnisse dar. Alle Messungen wurden bei einem Druck von 0,25 kp/cm² und mit grauem Schmirgelpulver »350« ausgeführt, also unter solchen Umständen, welche auf Grund des oben Gesagten begründet erscheinen.

Nach KUSNEZOW [4] kann man erwarten, dass bei Salzen vom Natriumchlorid-typ, welche immer nur nach (100) gut spalten, die Verhältnisse der von Flächen (100), (110) und (111) abgeschliffenen Massen

$$m_{(100)} : m_{(110)} = \sqrt{2} : 1 \quad \text{und} \quad m_{(100)} : m_{(111)} = \sqrt{3} : 1$$

sind.

Nach unseren Messungen ergeben sich die Verhältnisse :

$$m_{(100)} : m_{(110)} = 1,16 : 1 \quad \text{und} \quad m_{(100)} : m_{(111)} = 1,23 : 1$$

was qualitativ mit den Ergebnissen von KUSNEZOW übereinstimmt. Eine quantitative Übereinstimmung kann man nicht erwarten, eben wegen der

Kompliziertheit der beim Schleifen sich abspielenden Vorgänge. Wir denken nicht nur an die erwähnten Probleme und Fehlermöglichkeiten, sondern auch an solche, welche eben beim Zusammenschleifen von verschiedenen Flächen auftreten können.

Es ist nämlich bekannt, dass, wenn auf die Fläche (100) von NaCl ein Schlag geführt oder Druck ausgeübt wird, die Risse in der Richtung [110] entstehen. Über eine ähnliche Erscheinung schreiben auch F. RINNE und W. RIESLER [6]. Nach ihren Beobachtungen kommen Aufwölbungsbereiche in den Richtungen [110] vor, wenn ein Druck in Kreisform auf die Fläche (100) ausgeübt wird. Ferner erwies TERTSCH [5], dass für Steinsalz die Schlagspaltung nach (110) leichter zu bewerkstelligen ist als nach (100). KUSNEZOW [2a] beschäftigt sich auch mit den Untersuchungen von TERTSCH, und er behauptet auch ferner, dass die durch Spalten hergestellten Flächen (110) aus Treppen (100) bestehen, und die obigen Erscheinungen darauf zurückzuführen sind, dass der Elastizitätsmodul in den verschiedenen Richtungen ungleich ist, also auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Energie verschieden sind.

Wir vermuten, dass diese Erscheinungen beim Zusammenschleifen von Flächen mit verschiedenen Indexen auch auftreten können und auf diese Art Teilchen und Oberflächenvertiefungen von verschiedener Grösse entstehen können. Dies folgt aus KUSNEZOWS Vorstellungen [2b] auch andererseits, da er sagt, dass die für das Abbrechen eines Teilchens benötigte Energie von der Reissfestigkeit und, vom Elastizitätsmodul abhängig ist, welche von den Richtungen abhängen. KUSNEZOW erreichte dagegen das erwähnte Verhältnis unter anderem durch die Annahme, dass die durchschnittlichen Massen der von den zwei Kristallen abgeschliffenen Teilchen gleich sind, was er auch mit mikroskopischen Beobachtungen zu beweisen glaubte. Das kann man nach dem Vorstehenden nicht erwarten, auch die mikroskopischen Beobachtungen können wir nicht als Beweis gelten lassen, nämlich die ursprünglichen Massen der abgebrochenen Teilchen und der auf der Oberfläche entstandenen Vertiefungen werden durch sekundäre Vorgänge, wie z. B. nachträgliches Bröckeln, Homogenisierung verändert. Wir sind daher der Meinung, dass das gegenseitige Schleifen — mindestens bei den gut spaltenden Kristallen — ein viel verwickelterer Vorgang ist, als dass er die von KUSNEZOW angenommenen Verhältnisse wiedergeben könnte.

Wir sagen K. VALENTIN und T. BAKOS Dank für die Teilnahme an der mühsamen Arbeit.

LITERATUR

1. В. Д. Кузнецов, ДАН, **84**, 927, 1151, 1952 ; **85**, 63, 1952 ; **85**, 761, 1952 ; **87**, 739, 1952
89, 271, 1953 ; **90**, 537, 1953 ; ЖТФ, **22**, 1409, 1952.
2. В. Д. Кузнецов, Поверхностная энергия твердых тел, Москва, 1954 ; а : С. 24 ; б :
С. 96 ; с : С. 140.
3. П. А. Савинцев, ДАН, **110**, 769, 1956.
4. W. D. KUSNEZOW, Z. f. Phys., **42**, 905, 1927.
5. H. TERTSCH, Z. Kristallograph., **78**, 53, 1931.
6. F. RINNE u. W. RIEZLER, Z. f. Phys., **63**, 752, 1930.

К МЕТОДУ ВЗАИМНОГО ШЛИФОВАНИЯ КУЗНЕЦОВА

И. ТАРЬЯН и д. ТУРЧАНЫ

Резюме

Исследовались условия применимости метода взаимного шлифования Кузнецова при кристаллах хлорида натрия. Заданное условие было следующее: метод применения если от поверхностей с одинаковыми индексами, например, (100) сошлифуются одинаковые количества вещества.

При проведенных исследованиях эти условия выполнялись с точностью до 2° при помощи серого шлифовального порошка № 350 при давлении 0,25 кг/см².

Если шлифовать поверхности с различными индексами при таких же условиях то с поверхностей с большими индексами сошлифуется меньше материала, чем с поверхностей с низкими индексами.

Найденные соотношения отличаются от ожидаемых результатов применения простых предположений Кузнецова, что связано вероятно со сложностью явлений, происходящих при шлифовании.

THE IMPORTANCE OF SYMMETRY IN THE SOLIDS AND LIQUIDS*

By

J. D. BERNAL

BIRKBECK COLLEGE, UNIVERSITY OF LONDON, LONDON, ENGLAND

(Received X. 18. 1957)

The author discusses the possibility for generalization of the geometrical structure analysis for both solids and liquids. The analysis of structures can be reduced to the geometrical problem of classifying the neighbourhoods of individual points and to the way these neighbourhoods can be related to each other. For the purpose of structure analysis and model building the geometrical point of view seems to be quite applicable.

Geometry, in the older Greek sense with the accent on the measure — metron — rather than, as in the more modern way, on pure form and position — topology — has had from the beginning a great influence on the study of crystalline matter. Indeed, to some extent the influence was reciprocal for it was from the regular bodies found in minerals that the essential problems of solid geometry were presented to the Greeks. The common and useful mineral pyrites — and fire stone — was to be found in three almost regular polyhedral forms with six square sides as a cube, with twelve pentagonal sides as a dodecahedron, and with twenty triangular sides as an icosahedron. All were used as dice, which enhanced their magical power and importance. The limited regularity of the two last of these — for crystals cannot have true five-fold symmetry — was idealised by the Greek geometers and they were demonstrated to be the last of the five — and only five — regular solids after the tetrahedron, octahedron and cube. The construction of the regular dodecahedron is the culmination of the thirteen books of Euclid's great "*Elements*" and marks the conquest of the basic ideas of the relations of neighbouring points in three dimensional space. Euclidean geometry has been, from the beginnings of crystallography, a guiding light which extended to the interpretation of atomic positions. However, the use of the last two regular solids as applied to molecular structure, were only taken up, as we shall see, in very recent times.

The Greeks not only noticed the geometrical forms of regular crystals, pre-eminently of rock "crystal" itself, but they also noted the habits of some minerals of showing plate-like or fibrous forms but, misled by the analogy with leaves and hairs, they used this fact to point to the similarities of the animal, vegetable and mineral kingdoms.

* To Professor GYULAI's 70-th birthday

During the long gap of the Middle Ages crystals retained only their magical interest though the principles of symmetry which they exhibited were used by the Arabs for decorative purposes. It was not until the seventeenth century that the new interest in natural forms spread to minerals and salts. HOOKE in his "Micrographia" noted the geometrical figures of crystals and STENO founded exact crystallography by measuring them. More important for the purpose of this article was the realization that regular external form implied regular internal structure, and particularly Huyghen's hypothesis that the rhombic cleavage fragments of Iceland spar could be explained by the regular piling of oblate spheroids.

The classical nineteenth century crystallography of the followers of HAÜY was, however, too abstract to make useful contributions to internal molecular architecture. That was to come in the first place from chemistry where PASTEUR — originally a crystallographer — LE BEL and VAN'T HOFF elaborated the ideas of molecular asymmetry and the tetrahedral carbon atom. In crystallography the great advance came only at the very end of the century with BARLOW and FEODOROF. It was FEODOROF with uncanny sense of form and, before any crystal structure had been determined, who indicated the four kinds of geometrical solids — cube, rhombic (not pentagonal) dodecahedron, octahedron, and hexagonal prism — to which all crystal forms whatever their symmetry could be assimilated. He showed further that the first two of these forms corresponded to the packing of particles with 6 or 8 neighbours and the last two to alternative ways of packing particles with either 4 or 12 neighbours. These ideas found their justification in the structures of the simple crystals determined by the Braggs and other early workers on X-ray crystal structures. The first two were exemplified by sodium chloride and caesium chloride, the latter two by zinc blende and wurtzite with four neighbours and copper and magnesium with twelve. During the same period the new ideas of chemistry stemming from the Rutherford Bohr atom and the Kossel Langmuir Lewis theories of valency opened a way to the understanding of the different kinds of forces that existed between atoms and the geometry of the bonds thus formed. The conception of the molecule previously taken as the universal constituent of matter was seen to have been a most limited one, and most inorganic solids, crystalline and glassy alike, were seen to be composed of indefinitely linked atoms in which the links were covalent, ionic, or dispersion (VAN DER WAAL's) forces.

The geometry of the resulting patterns was first directly determined by X-rays mostly through the work of the BRAGGS and their school, and the whole picture thus presented suggested geometrical generalizations to explain them. V. M. GOLDSCHMID first stressed the importance of the coordination of the large negative ions round the usually small positive ones. He showed how this resulted in ion polyhedra, the number of whose sides was determined by the

radius ratio of its component ions. PAULING explained further the ways in which these polyhedra could link together by sharing corners, edges, and faces. He also explained the rules of composition of the polyhedra and their linking rules which will always be associated with his name. Later similar geometrical explanations were provided for intermetallic compounds in alloys.

An even wider generalization applying to every kind of atomic and even molecular aggregate was given by WEISSENBERG who provided the explanation of the connection between the dimensional distribution of the links between atoms and that of the physical properties of the crystals. In a purely formal geometrical way he divided structural types into four classes according to the arrangement of their stronger bonds:

1. If these were absent — as in rare gases — or formed *closed* groups such as ring or short chain molecule or ion, the structure is classified as an island (Insel or Neso-) type. It will not show much anisotropy and that will be largely due to its components and the crystals it forms will tend to be equidimensional or prismatic. If they have cleavages these will, in general, not be parallel to any one direction.

2. If the stronger bonds form *open* groups in *one dimension* such as occur approximately in linear polymers, the structure is classified as a chain (Ketten- or Ino) structure. It will show marked anisotropy in one direction conventionally of the positive type. The crystals it forms will be fibrous with two or three parallel cleavages, if the chains are not well stacked end to end which may in any case only occur when they are all of equal length. In this case, which occurs in aliphatic long chain compounds, the long molecules packed side by side form effective sheets relatively loosely bound together which lead to platy crystals belonging to the next category.

3. If the stronger bonds form *open* groups in *two dimensions* as in the case of graphite and the micas, the structure is classified as a layer (Netz- or phyllo) structure. It will be markedly anisotropic, in one direction — that normal to the sheets of the conventionally negative type. The crystals will be platy in character with one dominant cleavage.

4. If the stronger bonds form *open* groups in *three dimensions* as in the case of diamond, quartz, or ice, the structure is classified as a framework (Gerüst—Tecto) structure. It will not be markedly anisotropic or show marked cleavages.

Strictly, this dimensional classification is three-fold rather than four-fold because some crystals can be attributed either to class(4) Tecto, or (1) Neso according as judgment as to what constitutes a bond. For instance, anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ is usually considered as a tecto-silicate similar to albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ with an alumino silicate framework and accordingly written $\text{Ca}(\text{AlSi})_2\text{O}_8$, but it could equally be treated as a neso silicate similar to olivine Mg_2SiO_4 with independent silicate groups and written $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$. The main determining factor is whether

there exists in the structure bonds linked preponderately in one, two, or particular direction. The distinction between (1) and (4), however, is worth retaining at least as applied to homopolar or strong ionic structures in that framework structures (4) correspond usually to bond arrangements of low coordination, six or four, while the units of the island structures (1) are linked usually by high coordination 8 or 12.

The concept of coordination linked with that of dimensionality furnishes a rational *geometrical* classification of crystals which can be made a physical-chemical one by specifying the nature of the interatomic or intermolecular forces which ultimately hold the structure together, that is whether they are homopolar, metallic, ionic, hydrogen-bonded, or dispersion forces. The classification does not only apply to regular crystalline structures but also to liquids and glasses which belong to class (1) and (4) respectively. The elaboration of this classification to different structures and physical types of crystals notably WELLS for ionic structures, KITAIGORODSKY for molecular. The most recent and interesting developments here have, in my opinion, been those of BELLMAN and LIEBAU in the field of silicates and FRANK in that of alloys. Here, as often in the history of science, purely logical geometrical conceptions are arrived at in the first place not *a priori* but by generalizations which force themselves on our attention once enough empirical material has been collected. It is only now becoming apparent that the classification of structures can be reduced to the geometrical problem of classifying the neighbourhoods of individual points and the way these neighbourhoods can be related to each other. This is most evident in the case of close-packed and quasi-close-packed structures but the results of this classification can be used to classify many, if not all, of the structures of low coordination as well.

The simplest geometrical model from which all others can be derived is that of the packing of equal spheres. One regular solution to this problem has been known intuitively for millenia in the piling of fruit or balls, and was first stated formally by FORSTER in 1857. Two of these structures have 12 coordinations the face-centred cubic and the hexagonal close-packed, the third body-centred cubic and the hexagonal close-packed, the third body-centred cubic has 8 coordinations but taking into account next neighbours has 14.

Now the number of neighbours of 14 is what would be expected if each atom was at the centre of a polyhedron of fourteen sides and these polyhedra were packed together to fill space entirely. For as long ago as 1887 Lord KELVIN showed, from considerations of confined foams and of the packing of cells in vegetable tissues, that the number of sides of such polyhedra was 14. That this must in general be the case whether the cells are equal or unequal, or are packed regularly or irregularly, was proved mathematically.

The limiting conditions for all close packing will therefore be the constitution of arrangements with 10, 12, 14, 15 or 16 neighbours to each

om averaging at 14. The possible geometrical forms of such polyhedral arrangements are also limited. If all their sides be taken as triangles with 5 or 6 edges meeting at a point, there are only seven distinct types of arrangement, (see Fig.1). These do not include the regular closed packed structures whose neighbouring polyhedra have square as well as triangular faces. An assembly of any one kind of such polyhedra cannot fill space it by combining different polyhedra this becomes possible. Further, most have noncrystallographic symmetry with five-fold and alternating eight and twelve fold axes. They cannot therefore, as such, correspond to any simple crystal structure, though they are found, as FRANK has shown, in complex intermetallic phases.

There exists a very simple relation between the arrangements of close-packed polyhedra corresponding to coordinations of 12 and 14 and that of close-packed frameworks with coordination 4. If instead of taking the system of points at the centre of each polyhedra we take that of all the points where three polyhedra meet, these points will each be found to be joined to four others along the edges of the original polyhedra. Thus for every regular and irregular close packed arrangement there exists a complementary four-coordinated arrangement of points. The converse, however, is not the case ; arrangements of four-coordinated points can be made such that their joins do not lie along the edges of close packed polyhedra. Such, for instance, is the case for the silicon oxygen tetrahedra in quartz, though both the lighter forms of silica-sidymite and cristobalite do define the edges of such polyhedra.

Despite this limitation the arrangements of four and other low coordinated structures may be of value in understanding varieties of close packing. This is largely because the study of low coordination structures is related to structural organic chemistry and can also be applied to inorganic complexes, as A. F. WELLS and LIEBAU have shown. Here the symmetry relations of crystallography admitting only 2-, 3-, 4- and 6-fold symmetry no longer hold and the range of possible structures is thereby much increased. In recent years, from many sources, has come an appreciation of the peculiar fitness of the 10 point arrangement at the vertices of a pentagonal dodecahedron in which the angles between valencies are 108° , much nearer to the tetrahedral angle 107° , than either the angles of a cube or a hexagonal prism. PAULING has proposed such a model of 21 H_2O molecules with one trapped molecule in the middle of the dodecahedral cage, as the essential microstructure of water, while L. W. TILTON¹ has introduced the essentially similar arrangement of 20 silicate tetrahedra enclosing a positive ion as the basic "vitron" unit of glass (see Fig. 2.). Finally, at the other end of the scale

¹. C. R. TILTON, Journal of Research of National Bureau of Standards (Washington) 9, 139, 1957.

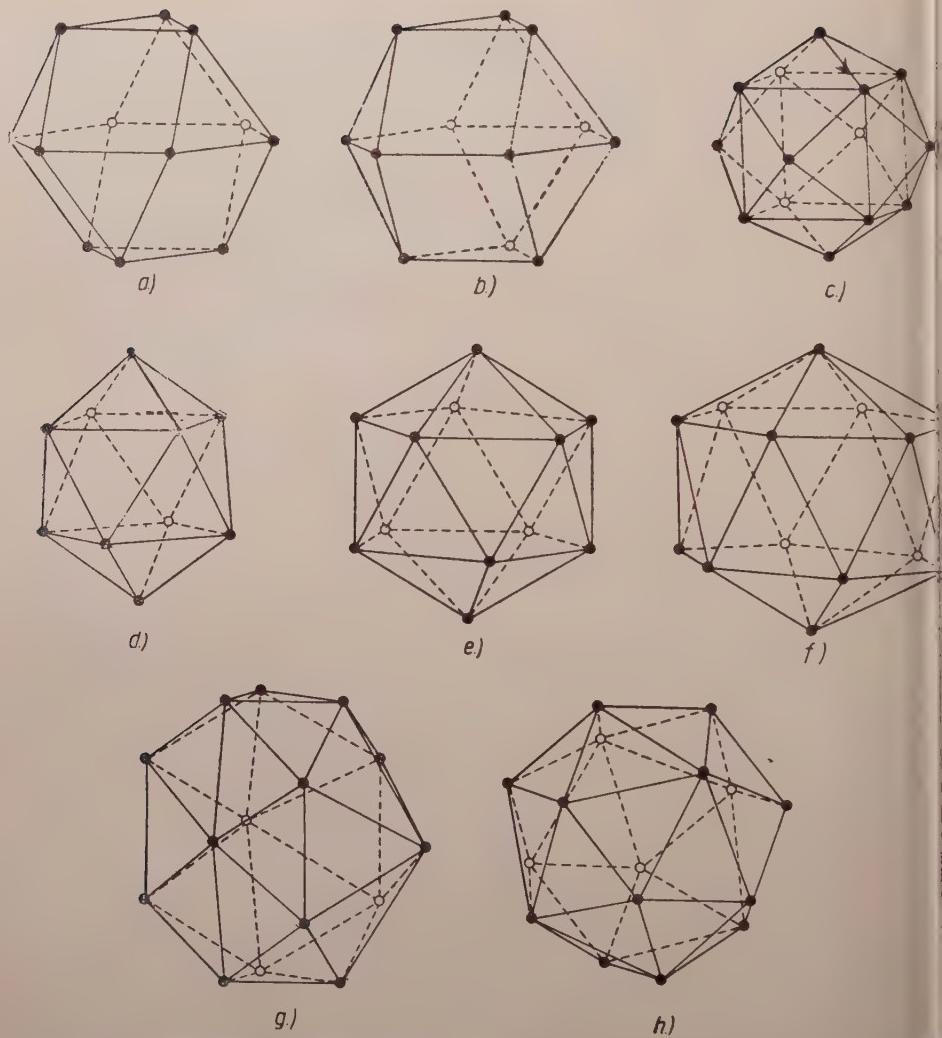


Fig. 1. Most symmetrical arrangements of packing of equal spheres in coordination polyhedra

Crystallographic

- a) Cubic close packing
- b) Hexagonal close packing
- c) Body centred cubic

<i>Non-Crystallo-</i>	<i>graphic</i>	12
d)	Hexakaidecahedron	10
e)	Regular icosahedron	12
f)	Tetrakaieicosahedron	14
g)	Hexakaieicosahedron	15
h)	Octakaieicosahedron	16

of complexity, KLUG², CRICK and WATSON² postulated a more complex 60 unit of protein molecules to account for the X-ray scattering of the giant molecules of some viruses.

2. A. KLUG, J. T. FINCH and R. E. FRANKLIN, Nature, **179**, 683, 1957; F. H. CRICK and J. D. WATSON, Nature, **177**, 473, 1956.

Returning to the close packed structure, the inversion process already mentioned would suggest that the alternative to the three regular solutions, cubic, and hexagonal close packed, and body centred cubic, will be a non-crystallographic packing based on the icosahedron and other irregular polyhedra with 10, 12, 14 and 15 vertices. The very fact that on account of their geometry it is impossible to form regular extended arrangements of any one kind of these polyhedra suggest that they are the basis of an irregular and fluctuating arrangement corresponding to simple metallic or rare gas liquid.

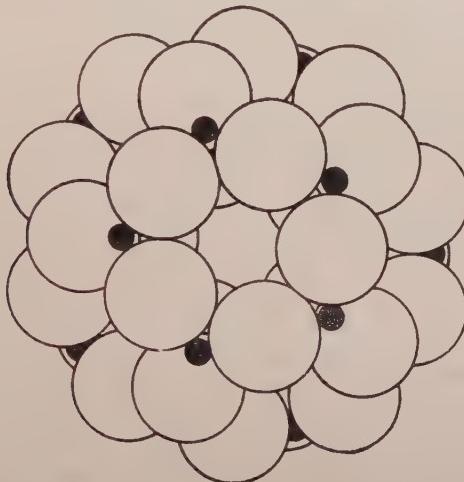


Fig. 2. Pentagonal dodecahedral arrangement of silicon oxygen tetrahedra in the "vitron" (after TILTON)

The major distinction in structure between liquids and crystalline solids is the absence in the former of long-range order. In the geometrical view here put forward this would be a direct consequence of the presence of coordination of non-crystallographic symmetry. This hypothesis would also account for the much greater variation of the properties of liquids — thermal expansion, heat content, etc. — as compared with the corresponding solids. At each temperature there would be a change of the relative number of atoms of 10, 12, 14, 15 coordination generally favouring more of the lower coordination at higher temperatures. The liquid state would in this view not correspond to a phase with single structure as in a crystalline solid, but to a set phase with structures continuously varying with the temperature and, therefore, the two states would have logically different thermodynamic character. The liquid would possess in addition to its normal specific heat due to changes in atomic vibrational energy, an additional or configurational specific heat representing the energy required to transform the low temperature into the high temperature structure.

The same idea would explain the necessarily abrupt — first order transformations that occur on melting. At least for atoms or quasispherical molecules no intermediate state could exist between the regular crystalline coordination and the intrinsically non-crystallographic coordinations in the liquid. For long or flat molecules this restriction would not hold on account of the possibility of forming parallel aggregates of liquid crystalline character. Nor would it hold for low coordinated atoms, as in liquid silicon; for these a whole series of intermediate complicated regular solutions are possible which for geometrical reasons cannot occur in close packed liquids.

Here there is also no possibility of a critical point at which liquid and solid become indistinguishable. SIMON showed long ago that the entropy of melting increases with temperature and pressure along the melting point curve. This would follow naturally from the theory sketched above, for the decrease in volume produced by the pressure would correspond to increased irregularity of molecular coordination produced by the increase in temperature. A theoretical critical point might exist, but it would be at low temperatures and negative pressures, and hence in the region of mechanical instability.

The irregular coordination theory of liquids still needs to be worked out. It is from its very nature refractory to mathematical treatment. However, if this can be done it has more prospect of ultimate success, for theories designed for mathematical ease, such as the theory of quasi-regular structure with holes, are very far from representing the actual molecular arrangements in liquids.

What we need, it seems to me, is a return to the classical Greek conception of reality. The most universal and constant feature of atoms in the low ranges of temperature is their impenetrability or expressed in energetic terms, the high rate of variation of internuclear energy with distances smaller than a certain characteristic value. For the purpose of structure analysis and model building, wherever covalent forces are not involved the old materialistic billiard ball model of the atom is still the best. At least it indicates the types of structures that are unrealizable because of too close atomic contacts. Nor has the elementary model at all exhausted its value. We still need to know the range of possibilities of regular and irregular packing of equal and unequal spheres. It is here as I have tried to show, in this brief review, that three-dimensional geometrical geometry can be of great use in the understanding of structure.

О ЗНАЧЕНИИ СИММЕТРИИ В ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ

И. Д. БЕРНАЛ

Резюме

Автор исследует возможности обобщения геометрического структурного анализа твердых тел и жидкостей. Структурный анализ может быть сведен к классификации соседств и индивидуальных точек и к способам, которыми могут быть установлены соотношения между этими соседствами. Геометрическая точка зрения — кажется — применима для структурного анализа и построения моделей.

ON THE INTEGRALS OF MOTION OF THE GENERALIZED DIRAC-EQUATION OF RAYSKI

By

G. PÓCSIK*

DEPARTMENT OF THEORETICAL PHYSICS OF THE UNIVERSITY, SZEGED

(Presented by L. Jánossy — Received 21. II. 1957)

The integrals of motion of the Dirac-equation generalized by Rayski are discussed. The introduction of the operator of the total momentum is suggested and its properties are investigated. It is pointed out that the presence of the internal field induces beside the local momentum of the field an internal momentum completing it to the total one, the justification for its introduction being also supported by the investigation of the infinitesimal operator of rotation. In the suggested method commutation rules corresponding to the usual ones are fulfilled. Finally, the generalization of the field equation is briefly discussed.

§1. Introduction

In Rayski's bilocal theory of fields [1] the usual variational principle has to be generalized [2], hence the traditional deduction of the laws of conservation is a very difficult problem. The origin of the difficulties can be found in the fact that the number of the field equations is higher than the field quantities. Particularly for free fields the traditional laws of conservation have been investigated previously by Rayski [3], however, his method cannot be regarded as a satisfactorily general one.

In order to eliminate the mentioned difficulties a quite different method will be suggested for free spinor fields, namely, the laws of conservation will be discussed in the configurational x -space.

The free spinor field is described by the bilocal function $\psi = \psi(x, r)$ which is a 4-spinor, fulfilling the field equation

$$\gamma_\mu (\nabla_\mu + a \bar{\nabla}_\mu + \chi) \psi(x, r) = 0, \quad (1,1)$$

where by γ_μ are denoted the Dirac's matrices, by ∇_μ as well as by $\bar{\nabla}_\mu$ the usual differential operators, and $a \geq 0$ as well as χ are constants depending on the family of particles. The well-known subsidiary conditions are at present not taken into consideration. χ means in the case of natural units the field mass of the particles [4].

* Guest of the Department of Theoretical Physics, usual address Elementary School, Eperjes (Csongrád), Hungary.

The equation (1,1) has been discussed in detail for $a = 1$ and $\chi = 0$ by MINARDI [5], who, taking into account a bilocal fermion field in interaction with the electromagnetic field, established that in this case the electron has a mass originating from the electromagnetic field.

Let the equation (1,1) be put in the form

$$H(x, r)\psi(x, r) = i \nabla_0 \psi(x, r), \quad (1,2)$$

where the abbreviations

$$H(x, r) = -i \vec{a} (\text{grad}_x + a \text{grad}_r) + a \bar{\nabla}_4 + \chi \gamma_4 \quad (1,3)$$

as well as

$$\vec{a} = \gamma_4(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3); \quad \text{grad}_x = (\nabla_1, \nabla_2, \nabla_3); \quad \text{grad}_r = (\bar{\nabla}_1, \bar{\nabla}_2, \bar{\nabla}_3) \quad (1,4)$$

are introduced.

Of course, it is clear that for $a = 0$ the Hamiltonian (1,3) is reduced to the well-known local one.

If the operator $\Omega(x, r)$ denotes an arbitrary bilocal operator, it is easy to verify that the condition for $\Omega(x, r)$ to be an integral of motion can be given by

$$[H, \Omega] = 0, \quad (\nabla_0 \Omega = 0). \quad (1,5)$$

In §2 the integrals of motion are deduced on the basis of this equation (1,5). Further, in §3 it is verified that the introduced operator of total momentum can be regarded as the operator of the infinitesimal rotation. In §4 the commutation rules of the different observables of the mechanics of particles are investigated and finally, in §5 possible generalizations of the field equations (1,1) as well as the elimination of r_4 are discussed.

§2. The integrals of motion

Let us regard an arbitrary linear combination of the operators $\nabla_\mu \dots$ and $\bar{\nabla}_\mu \dots$, then owing to the definition (1,3) of the Hamiltonian it is obvious that this is an integral of motion. This means, e. g., that $\vec{P} = -i \text{grad}_x$ as well as $\vec{P} = -i \text{grad}_r$ are integrals of motion too, denoting the external and the internal impulses, respectively.

In connection with this it should be mentioned that in Rayski's theory the rest mass of the elementary particles is determined by the internal motion and by the internal impulse \vec{P} [6], respectively, as the kinetical mass of the particles is related to the impulse of the particles.

The operator of momentum in the x -space is usually decomposed as

$$\vec{J}'(x) = \vec{L}(x) + \vec{S}; \quad (2,1)$$

where $\vec{L}(x) = \vec{x} \wedge \vec{P}$ denotes the operator of the orbital momentum, and

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma & \varepsilon \\ \varepsilon & \sigma \end{pmatrix} \vec{a} \quad \text{with} \quad \sigma = \begin{pmatrix} 00 \\ 00 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 10 \\ 01 \end{pmatrix}$$

the operator of the spin momentum.

First of all it will be verified that $\vec{J}'(x)$ is not an integral of motion. However, an operator

$$\vec{J}(x, r) = \vec{J}'(x) + \vec{L}(r) \equiv \vec{L}(x) + \vec{S}(r) \quad (2,3)$$

can be introduced, where $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{P}$ is the operator of internal motion determined in a suitable way, which may be denoted as the operator of the total momentum and which fulfills already the above condition (1,5), being consequently the integral of motion searched for.

Hence, as on the one hand

$$[H(x, r), \vec{L}(x)] = -[\vec{a} \cdot \text{grad}_x, \vec{x} \wedge \text{grad}_x] = -\vec{a} \wedge \text{grad}_x, \quad (2,4)$$

furthermore,

$$\begin{aligned} [H(x, r), \vec{S}] &= -i[\vec{a} \cdot \text{grad}_x, \vec{S}] - i\vec{a}[\vec{a} \cdot \text{grad}_x, \vec{S}] + \chi[\gamma_4, \vec{S}] = \\ &= \vec{a} \wedge \text{grad}_x + \vec{a}\vec{a} \wedge \text{grad}_r \end{aligned} \quad (2,5)$$

are obtained, it is proved, as asserted above, that $J'(x)$ is not an integral of motion, however, $J(x, r)$ owing to

$$[H(x, r), \vec{L}(r)] = -\vec{a}[\vec{a} \cdot \text{grad}_r, \vec{r} \wedge \text{grad}_r] = -\vec{a}\vec{a} \wedge \text{grad}_r$$

commutes already with the Hamiltonian (1,2), so that the proof of the above statements is complete.

The obtained results can be interpreted as follows: By taking into consideration the internal r -space a new term referring to the internal motion of the particles is induced in the operator of the total momentum. This new term can be joined to the spin operator of the particle. This means that the total momentum is the sum of the orbital momentum $\vec{L}(x)$ as well as of \vec{S} introduced in (2,3). $\vec{S}(r)$

depends only on the properties of the particle determining on the one hand the spin and on other hand, assuring the quantisation of the mass of the particles.

Recently YENNIE [7] has investigated in the case of Yukawa's theory the properties of the momentum operator of internal motion, completing thus his results concerned with the irreducible decomposition of an arbitrary bilocal theory of fields [8].

§3. The operator of total momentum as the generator of an infinitesimal rotation

In analogy to the known results of the theory of groups (e. g. [9], §9, 17, 22) according to which in the case of a wave function depending on several independent variables, the operator of infinitesimal rotation (the operator of the orbital momentum) can be built up as the sum of the operators of infinitesimal rotation (operators of the orbital momentum) in the different subspaces, it is expected that in the case of the bilocal theory of fields too, the operator of the infinitesimal rotation (2,3) can be introduced in the space $\{x_1, x_2, x_3, r_1, r_2, r_3\}$. To complete the proof for this assumption the variation of the wave function $\psi(x, r)$ induced by the infinitesimal 3×3 matrix $\delta_{ik} + \omega_{ik}$ (being ω_{ik} antisymmetrical in its indices i and k) has to be determined.

Denoting the operator of infinitesimal rotation by R

$$R\psi(x, r) = \psi'(x, r) + \delta^* \psi(x, r) \quad (3,1)$$

is obtained, where

$$\delta^* \psi(x, r) = \delta \psi(x, r) - \omega_{ik} (x_k \nabla_i + r_k \bar{\nabla}_i) \psi(x, r), \quad (3,2)$$

$\delta\psi(x, r)$ being the so-called "local" variation of $\psi(x, r)$. In (3,2) the second term can be put in the form

$$- (J_1^{(1)} \omega_{32} + J_2^{(1)} \omega_{13} + J_3^{(1)} \omega_{21}) \psi, \quad (3,3)$$

where the operators $J_i^{(1)}$ ($i = 1, 2, 3$) are defined by

$$J_i^{(1)} = - \{(x_k \nabla_m - x_m \nabla_k) + (r_k \bar{\nabla}_m - r_m \bar{\nabla}_k) \} \quad (3,4)$$

(cyclic permutation for i, k, m). This obviously means that

$$J_i^{(1)} = - i (L_i + \bar{L}_i) \quad (3,5)$$

generates the usual rotations in space.

Now we have to determine the local variation $\delta\psi(x, r)$ which gives the operator of rotation $J_i^{(2)}$ in the spin space.

Owing to the isomorphism between the proper Lorentz group and the binary unimodular transformation of (spinor) group (e. g. [10], § 10), the simultaneous rotation of the external as well as the internal space is equivalent with a spinor transformation producing the spin momentum \vec{S} ([10], § 16). Consequently, in the present theory the spin momentum of the particle is equivalent with the spin momentum of the point particle and the internal motion of the particle does not result in a further spin moment. However, this is valid only in terms of Yukawa's variables, in other cases giving a different momentum of the internal space.

Owing to (3,1)–(3,5), for the explicit form of the infinitesimal rotation operator

$$R = 1 + (J_1^{(1)} + J_1^{(2)}) \omega_{32} + (J_2^{(1)} + J_2^{(2)}) \omega_{13} + (J_3^{(1)} + J_3^{(2)}) \omega_{21}$$

can be obtained being equivalent with (2,3).

§4. Commutation rules

The operators $\vec{P}, \vec{P}, \vec{L}, \vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$ were introduced in §2. In the present § their commutation rules will be determined.

1. Let a linear combination \vec{B} of the operators \vec{P} and \vec{P} be considered, furthermore, a bilocal function be denoted by $F(x, r)$, then

$$[F(x, r), \vec{B}] = -\vec{B} F(x, r) \quad (4,1)$$

is obtained corresponding to the well-known Heisenberg's relations.

2. It is obvious that the operators P_i and P_k as well as \bar{P}_i and \bar{P}_k are commutable,

$$[P_i, P_k] = [\bar{P}_i, \bar{P}_k] = 0. \quad (4,2)$$

3. It is easy to verify that

$$[L_i, L_k] = i L_m; \quad [\bar{L}_i, \bar{L}_k] = i \bar{L}_m; \quad [L_i, \bar{L}_k] = 0 \quad (4,3)$$

(cyclic permutation for i, k, m), furthermore,

$$[L_i, \vec{L}^2] = [\bar{L}_i, \vec{L}^2] = [\vec{L}^2, \vec{L}^2] = 0. \quad (4,4)$$

4. The operator \vec{S} introduced in (2,3) fulfils the usual commutation rule

$$[S_i, S_k] = i \vec{S}_m \quad (4.5)$$

(cyclic permutation for i, k, m).

5. Turning to the discussion of the properties of the operator J_i , first of all

$$[J_i, J_k] = i J_m \quad (4.6)$$

(cyclic permutation for i, k, m) can be deduced based on 3—4 (the operators of the infinitesimal rotation $(J_i^{(1)} + J_i^{(2)})$ fulfil the condition of integrability)

6. Defining the square of the momentum

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + 2 \vec{L} \vec{S} + \vec{S}^2, \quad (4.7)$$

the following commutation rules

$$[\vec{J}^2, J_i] = [\vec{J}^2, \vec{L}] = [J^2, \vec{S}] = 0 \quad (4.8)$$

can be deduced. Thus e. g. in the case $i = 3$

$$\begin{aligned} [\vec{J}^2, J_3] &= 2 [\vec{L} \vec{S}, J_3] + [\vec{S}^2, J_3] = 2 \{ L_1 (i S_2 + r [S_1, S_3]) + \\ &+ L_2 (-i \bar{S}_1 + [\bar{S}_2, \bar{S}_3]) + [\vec{S}^2, \bar{S}_3] \} = 0 \end{aligned}$$

is obtained.

These commutation rules prove that the introduced operator (2,3) of total momentum fulfils all properties of the local momentum familiar in the local theory of fields.

§5. Remark on the generalization of the field equation

The considerations of the previous paragraphs were based on the field equation (1,1). It seems an interesting question what sort of generalization of (1,1) is compatible with the results of the above paragraphs 2 and 3. The field equation

$$\{\gamma_\mu \nabla_\mu + a \beta_\mu \bar{\nabla}_\mu + \chi\} \psi(x, r) = 0 \quad (5.1)$$

can be regarded as a natural generalization of (1,1), where β_μ is a 4×4 matrix which has to be determined in a suitable way. Since the field equation (5,1) must be a generalization of (1,1) it is obvious that β_μ has to fulfil the anti-commutation rules

$$\{\beta_\mu \gamma_\nu\} = \{\beta_\mu, \beta_\nu\} = 2 \delta_{\mu\nu}. \quad (5.2)$$

It can be proved easily that only $\beta_\mu \equiv \gamma_\mu$ is compatible with the anticommutation rules (5,2).

This means, however, that the field equation (1,1) is from this point of view the most general one which is in accordance with Rayski's theory [1].

A quite other type of generalization of (1,1) would be the supposition that the matrices γ_μ and β_μ as well as $\psi(x, r)$ are $m \times n$ matrices and spinors with n components, respectively, where n is finite or infinite. In this case it would be possible to search for a different representation for matrices γ_μ and β_μ and to deduce a new mass spectrum, however, this possibility will not be investigated here.

Finally, the role of the internal co-ordinate r_μ is to be investigated. On the one hand, it is clear that by calculating the mass spectrum introducing a suitable reaction force, the operator $\bar{\nabla}_\mu$ can be eliminated; on the other hand it is well known that in the rest system r_μ vanishes [1] and that it can be removed from the Born-invariant subsidiary conditions

$$\begin{aligned} & r_1^2(p_4^2 - p_1^2) + r_2^2(p_4^2 - p_2^2) + r_3^2(p_4^2 - p_3^2) - \\ & - 2p_1p_2r_1r_2 - 2p_2p_3r_2r_3 - p_1p_3r_1r_3 - \mu^2p_\mu = 0, \end{aligned} \quad (5,3)$$

where p_μ denotes the impulse of the particle and μ is its mass calculated with the help of the mass spectrum. (5,3) is generally the equation of an ellipsoid reduced in the rest system to the sphere $r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 = \mu^2$. In this way a three-dimensional manifold is introduced. If it is supposed that the isotopical spin space is characterized by $\{r_1, r_2, r_3\}$ our considerations may be regarded as a new version of PAIS's theory [4].

Many thanks are due to Prof. J. I. HORVÁTH for his hospitality and interest in this topic as well as to Prof. J. RAYSKI for the helpful discussion during his visit in Szeged.

REFERENCES

1. J. RAYSKI, Acta Phys. Polonica, **14**, 337, 1955.
2. J. RAYSKI, Acta Phys. Polonica, **15**, 123, 1956.
3. J. RAYSKI, Il Nuovo Cimento, **2**, 255, 1955.
4. J. RAYSKI, Il Nuovo Cimento, **4**, 1231, 1956.
5. E. MINARDI, Il Nuovo Cimento, **3**, 968, 1956; **4**, 1127, 1956.
6. J. RAYSKI, Acta Phys. Polonica, **15**, 89, 1956.
7. D. R. YENNIE, Phys. Rev., **80**, 1053, 1950.
8. H. YUKAWA, Phys. Rev., **80**, 1047, 1950.
9. B. L. VAN DER WAERDEN, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Springer, Berlin, 1932.
10. E. M. CORSON, Introduction to Tensors, Spinors and Relativistic Wave Equations, Blackie and Son, New-York, 1953.

SOLAR FLARES, CONCURRENT COSMIC RAY BURSTS AND SUBSEQUENT GEOMAGNETIC STORMS

By

S. L. MALURKAR

COLABA OBSERVATORY, BOMBAY, INDIA

(Presented by L. Jánossy. — Received VII. 21. 1956)*

Five large cosmic ray bursts in connection with solar flares have been observed till now. Two of them were followed by geomagnetic storms associated with cosmic ray disturbances when both the phenomena could be closely correlated. Two of the biggest geomagnetic storms recorded at Alibag have also been considered. Just as in geomagnetism, it was thought that a study should be made not merely of individual flares but also of the evolution and progress of solar active regions for the above phenomena.

Big cosmic ray bursts along with solar flares occurred when the active regions on the sun had a long previous history of more than usual activity either when the active region was near the C. M. or near the western limb of the sun. In the former case a geomagnetic storm followed which could be closely correlated with a simultaneous cosmic ray disturbance. In the latter, no such type of geomagnetic disturbance followed. In the case of the two biggest geomagnetic storms, the active region was more ephemeral in age or history. The large flares occurred at the period of dissolution of the region soon after its C. M. passage.

The particles responsible for the very big solar flares have atomic numbers neither too low nor too large in the periodic table and are positively charged. The frequency of such events being small the elements involved must be from those in the sun whose abundance is relatively scarce. Detailed spectroscopic examination would decide what these elements are (Sr, Ba. etc.).

Geomagnetic disturbances and particularly the bigger ones among them called storms have been studied for a long time in relation to the progress and evolution of solar active regions during the sun's rotation. In most of the studies of large cosmic ray bursts or sharp increases at the time of or after solar flares, little attempt has been made to relate the events to the evolution of the related solar active regions, or the solar rotation. In fact, solar flares which have been listed as of nearly equal importance in the astronomical publications [1] have been arbitrarily classified under different categories based purely on cosmic ray observations [2]. The large events of solar flares and sharp increases in the cosmic ray ionization at the earth's surface that have been recorded are not very many. But still their study in relation to available geomagnetic and solar data has shown that some order could be obtained in their classification.

Among the non-periodic variations in the incoming cosmic rays at the surface of the earth, a perceptible disturbance — a decrease in general — has, sometimes but not always, been noted about the epoch of geomagnetic storms. On these occasions, the cosmic ray ionization curve with time followed closely the corresponding geomagnetic curve. Corresponding to the hump or crochets in the geomagnetic records at stations on the daylight side of the earth's

* Revised version VII. 29. 1957.

hemisphere at the time of solar flares or chromospheric eruptions, the cosmic ray curves have occasionally shown abnormal increases at stations away from the geomagnetic equator. FORBUSH, STINCHCOMB and SCHEIN [3] gave four instances (Feb. 28th and Mar. 7th 1942; July 25th 1946 and Nov. 19th 1949). Recently a fifth instance has been added to the list and was commented upon even in the B. B. C. news broadcast. Even at low geomagnetic latitudes, the cosmic ray curves got affected very significantly.

The solar flares of Feb. 28th 1942 and July 25th 1946 were followed within 24 to 48 hours by geomagnetic storms with closely relatable cosmic ray changes. The solar flares of Mar. 7th 1942 and Nov. 19th 1949 were not followed by geomagnetic storms which could be correlated with contemporaneous cosmic ray changes. After the great solar flare of Feb. 23rd 1956, a geomagnetic storm was recorded on Feb. 25th. FENTON, McCACKEN, PARSONS and TROS [4] report that there was no drop in cosmic ray ionization during the period of this geomagnetic storm. SARABHAI, DUGGAL, RAZDAN and SASTRY [5] who reported cosmic ray changes at Ahmedabad and at Kodaikanal and Trivandrum (very near the geomagnetic equator) did not notice any cosmic ray changes during the geomagnetic storm on Feb. 25th 1956.

By assigning characteristic indices as a measure of time fluctuations of cosmic rays in analogy with those used in geomagnetism, it has been shown [6] that while on disturbed days, there was a general trend for both geomagnetic and cosmic ray indices to increase together, two distinct groupings could be recognised as : (a) The cosmic ray index was relatively high while the geomagnetic index was not very large e. g. Feb.—Mar. 1942 and (b) The cosmic ray index was not very large but the geomagnetic index was high, e. g. Mar. 1941. Similarly while during the epoch of the geomagnetic storm of July 26th 1946, cosmic ray changes showed close correspondence, no such simultaneous changes have been reported in the case of the very much bigger geomagnetic storm of Mar. 28th 1946. The geomagnetic storms of Mar. 1st 1941 and Mar. 28th 1946 are the two biggest recorded at the Alibag Bombay Magnetic Observatory[7]. They happened while routine cosmic ray observations were available but yet no outstanding changes in the incoming cosmic rays have till now been reported at those epochs. As the two or three biggest cosmic ray changes without corresponding geomagnetic effects have to be considered, it would be justifiable to include the two biggest geomagnetic events without cosmic ray effect in this study.

[It may be especially pointed out that the Central Meridian (C. M.) distance on any day is to within a few degrees only approximate. For an identical very important flare even near the C. M. the active region No. 17 of the first quarter of 1956, at the same time, KANZELHOHE has assigned 2E while ONDREJOV assigned 10 W, a variation of 12° in the coordinates on the sun. This active region gave later the big solar flare of Feb. 23rd 1956.]

The relevant data have all been tabulated for comparision of each individual event : the five big cosmic ray bursts and the two biggest geomagnetic storms, seven in all. The Tables 1 to 6 have been summarized in Table 7.

Discussion

Re : active region No. 7. of 1941, the chief points to notice are that the region hardly lasted a week with C. M. distances 28E to 53W. Flares of importance 3 were reported towards the end of its life, i. e. when its age was about 6 days. The region was then situated midway between the C. M. and the western limb of the sun. The geomagnetic storm followed 43 hours after C. M. passage and it was perhaps the biggest one as far as geomagnetic storms are concerned recorded at Alibag/Bombay.

Re : active region No. 12 of 1942, it was observed when it first appeared on the eastern limb of the sun as of importance 3. It was a return of active region No. 5. which had C. M. passage on Feb. 1. 7. The region No. 12 continued active in its progress and even returned a third time as No. 17 with C. M. passage on Mar. 27. 4 with 17 observed distinct flares. The first cosmic ray increase occurred on Feb. 28th 12 U. T. when the active region No. 12 was near the C. M. of the sun. The geomagnetic storm that followed on Mar. 1st 1942 could be closely correlated with the cosmic ray time curves at the same epoch. The geomagnetic storm showed rapid fluctuations in the initial phase.

The second cosmic ray increase of active region No. 12 occurred on March when the active region was near the western limb of the sun. No geomagnetic storm with fluctuations which could be closely correlated with cosmic ray curves were recorded.

Re : active region No. 15 of 1946, though its age has been given at the time of C. M. passage as >6 in the I. A. U. Bull., only three independant flares have been recorded in its passage from 44E to 5E (in C. M. distance). The flares towards its end were of importance 3. *No cosmic ray phenomenon has been reported.* The geomagnetic storm that followed was the second biggest recorded at Alibag/Bombay and was associated with radio fade-outs and disruption of submarine telecommunications.

Re : active region No. 51 of 1946, this could be observed when it was near the eastern limb of the sun (within a day) and the flares through its progress had importance 2 and 3. The cosmic ray increase occurred on July 5th 1600 U. T. when the active region was near the C. M. of the sun. It was followed next day by a geomagnetic storm whose fluctuations could be closely correlated with Cosmic Ray curves with time. When the active region was nearing the western limb, though it continued to be active, relatively to its previous history, it was less marked.

Table I
Solar active region No. 7 of 1941. Central meridian passage Feb. 27. 3. No. of observed distinct flares: 7

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates of C. M. Dist.	Imp.	Solar	Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
1941							
Feb. 25.	Kodaikanal	0250—0330 (Max. 0300)	13N 28 E	1			
Feb. 26.	Meudon Zürich	1317—1328 1345—1400	15N 8E 15N 9E	2 1—2			
Feb. 27.	Mt. Wilson Mt. Wilson	0036 1953—2018 (Max. 2018)	16N 2E 16N 7W	1 2			
Mar. 1.	Zürich	1328—1418	16N 27W	1—2	Active. Imp. filament	Biggest, Geomag. storm Mar. 1st 0355 U. T. s. c.	No report of cosmic ray abnormality
	Meudon	1626	14N 30W	1	End of Imp. Flare (main large spot dissolving)	$\Delta H 45\gamma$; $\Delta Z -50\gamma$ $\Delta D 1' 4$ to W.	
Mar. 3.	Greenwich	0840—0910 (Max. before 0840)	13N 54W	3		Range: H > 1000 γ (1200 γ ?) Z 130 γ D 16'	
	Simeis	0925—1023	17N 53W	3	Several active centers		

[The active region lasted hardly a week. Its age at the time of C. M. passage was just two days. The big flares of Imp. 3 occurred when the age was 6 days, but when the region was neither near the limb nor near the limb but when it was almost midway between the C. M. and the limb. The region was very active throughout its life, but the flares were more frequent during the first half of its life.]

Solar active region No. 12 of 1942. C. M. Passage Feb. 28, 8. 1942. No. of observed distinct flares : 17

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates Ø C. M. Dist.	Imp.	Solar	Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
1942							
Feb. 21.	Meudon	1340—1509	7N 90E	3	Visible at edge 35 000 km above chromosphere. Invis. 1310 hr	s. c. geomag. storm Alibag, Feb. 23rd 1329 U. T. to Feb. 24th 1600 U. T. Range: H 171°; Z 37°; D 3°. 9	
	Zürich	1342—1352	7N 90E	2			
Feb. 25.	Taskhent	0724—0736	4N 47E	1			
27.	Sherborne	1052—1114	6N 9E	1			
28.	Kodaikanal	0235—0257	5N 10E	2			
	Arcetri	1100	5N 5E	3	Many brilliant spots		
	Sherborne	1242—1522	7N 4E	3	Exceptionally brilliant and spread out		
	Greenwich	1415—1430	7N 6E	2	Very much spread out		
	Greenwich	1500—1505	7N 6E	2			
	Mt. Wilson	1714—1732	8N 2E	1			
	Zürich	1020—1055	12N 4W	2			
Mar. 1.	Zürich	1520—1535	7N 7W	1	Brilliant spot		
	Mt. Wilson	1745—1816	8N 12W	1			
						Severe s. c. geomag. storm, Mar. 1st. 0726 U. T. Alibag, s. c. in H 75°, rapid fluctua- tions in H till 0905 U. T.	
						Cosmic ray decrease at all stations at time geomag. storm s. c. with corresponding changes later	

[Mar. 2nd and Mar. 3rd prominent with flares of Imp. 2 and 3. Five observations.]

Table 2 (contd.)
Solar active region No. 12 of 1942

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates Ø C. M. Dist.	Imp.	Solar	Geomagnetic	Remarks Cosmic Ray
1942							
Mar.	4. Kodaikanal	0249	7N 42W	2			
	Taskhent	0700—0745	5N 55W	1			
6.	Taskhent	0456—0509	0 90W	1	Eruptive protuberance; Geomag. dist. g. c. Mar. 5th 13 U. T. Range : H 142 γ Z 18 γ		Sharp cosmic ray in- crease about Mar. 7th 0415, U. T. except at Huancayo

[Note : Solar active region No. 12 of 1942 was a return of No. 5 with one observed flare and C. M. passage Feb. 1, 7; third return of the region as No. 17 with 17 observed flares and C. M. passage Mar. 27, 4.]

The cosmic ray sharp increase occurred on 28th 12 U. T. about the time active region was near C. M. that on Mar. 7th occurred when the region near the western limb of the sun. The first increase on Feb. 28th was subsequently followed by a geomagnetic storm which affected the cosmic ray ionization curve also. The second increase in cosmic ray intensity on Mar. 7th was not followed by a geomagnetic storm at all.

Table 3
Solar active region No. 15 of 1946. C. M. passage Mar. 26, 9. No. of observed distinct flares: 3

Date	Station	Time (U.T.)	Coordinates C.M. Dist.	Imp.	Solar	Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
1946							
Mar. 23.	Worthing	1235—1245	23N 44E	1			
26.	Zürich	0656—0710	25N 22E	2			
27.	Kodaikanal	0410—0445	20N 5E	3			
	Taskhent	0430—0732	19N 5E	3	Two eruptive centers	Severest completely recorded geomagnetic storm at Ali- bag. Mar. 28th 0735 U.T. s. c.: ΔH 82 γ ; ΔZ —27 γ ; ΔD 1.3 λW . Range: H 1040 γ ; Z 141 γ ; D 22°, 8	
						Completer radio fade-out A. I. R. 1130 to 1530 U.T. of 28th	
						Dislocation submarine cables Aurora	

[Note : The active region did not show great activity though I. A. U. Bull shows that its age at C. M. passage was more than 6 days. Geomagnetic storm after the C. M. passage of the active region. The solar flare on 27th though quite important from other consideration was not one from a continuously highly active region.]

Table 4
Solar active region No. 51 of 1946. C. M. passage July 26, 8. No. of observed distinct flares: 37

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates of C. M. Dist.	Imp.	Solar	Remarks	Cosmic Ray
1946 July 20.	Sherborne	1625—1637	21N 80E	1			
21.	Taskhent	0740—0920 (Max. 0750)	22N 70E	2	End uncertain		
	Zürich	1525—1630	22N 70E	2			
22.	McMath	1546—1601	25N 46E	3			
23.	Taskhent	0530—0645 (Max 0550.)	20N 48E	2	Two eruptive centers		
	Zürich	0700—0820 (Max. 0730)	20N 50E	2			
	Greenwich	0910—0950 (Max. 0918)	22N 45E	3			
	Arcetri	0940—0950	21N 52E	3			
	McMath	1413—1500	25N 40E	3			
	Greenwich	1505—1525	22N 42E	2			
	McMath	1715—1759	25N 40E	3			
	Sherborne	1716—1813	22N 36E	2			
24.	Greenwich	1345—1357	22N 34E	2			
	McMath	1520—1805	25N 30E	2			
25.	Greenwich	0946—1022 (Max. 1005)	22N 23E	2			
	Worthing	0956—1040 (Max. 1007)	21N 25E	2			

Table 4 (contd.)
Solar active Region No 51 of 1946

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates ø C. M. Dist.	Solar Imp.	Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
1946 July 25.	Mendon Sherborne	1504—1830 1513—1527 (Max. 1517)	20N 15E 22N 15E	3+ 2	Great increase after 1616 hr	Radio fade-out 25th 1600 U. T. Sun-lit hemisphere
	Zürich	1610—1890 (Max. 1640)	20N 18E	3+		Sharp increase of cos- mic rays at Godhavn, Cheltenham and Christ- church at 25th 1600 U. T. Huancayo and Teooyucan showed no change
	Cambridge Sherborne	1612—1740 1615—1810 (Max. 1627)	20N 15E 22N 15E	3 3+		
	Mt. Wilson	1621—2030 (Max. 1641)	21N 18E	3+	Exceptionally large sun spot crossed C. M. (4000 millionth of sun's hemisphere in area)	Cosmic ray decrease and corresponding fluctuations with geomagnetic storm at Huancayo, Cheltenham, Godhavn and Christ- church
26.	McMath	1448—1503 1356—1436	20N 5E 20N 8W	2 3		Great geomag. storm at Alibag, Jul. 26th 1850 U. T.; ΔH 100'; ΔZ —29'; ΔD 3'; IW
27.	McMath	1555—1728 1744—1815	23N 77W 21N 85W	1—2 2		followed by rapid fluctuations. Range: H 493'; Z 103'; D 12'.5
Aug. 1.	McMath Mendon	0456—0510 0630—0645	22N 87W 21N 82W	1 1	Eruptive protuberance again active 0720 hr	
2.	Taskhent Zürich					

[Note (a) Due to large number of flares from July 21st to Aug. 1st only those of Imp. 2 or more cited here. Active region No. 51 returned as region No. 62. C. M. passage Aug. 24.1 with three distinct flares. From July 22nd to 26th no other active region present.]

Cosmic Ray increase occurred when the active region was within a day of crossing the C. M. It was followed later by a geomagnetic storm which could be closely correlated with the corresponding cosmic ray changes. This active region was all along active from the time it was sighted in the eastern limb of the sun till after it crossed sun's C. M. It became less active as it reached the western limb, compared with its earlier history, though not absolutely.

Table 5
Solar active region No. 23 of fourth Quarter of 1949. C. M. passage Nov. 14, 1. 1949. No. of observed distinct flares: 17

Date	Station	Time (U.T.)	Coordinates S. C. M. Dist.	Imp.	Solar	Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
1949							
Nov. 11. 17.	Mitaka Schainisland	0522—0557 0925—1016 (Max. 0949)	3S 53E 2S 43W	1 2	Several eruptive cen- ters		
	Kodaikanal	1000	2S 46W	1			
	Wendelstein	1119—1218 (Max. 1140)	2S 40W	2			
	Greenwich	1230—1237	3S 46W	2			
	Mitaka	2345—2400	3S 55W	2	With dark filaments of large radial speed	A g. c. geomag. storm at Alibag. Nov. 18th 0530 to 2000 U.T. Range: H 264 γ ; Z 71 γ	
18.	Mitaka Kanzelhöhe	0106—0125 1130—1139	0 55W 2S 39W	2— 2			
	Wendelstein	1132—1142	2S 37W	2			
	Kanzelhöhe	1340—1356	2S 60W	1+			
19.	Wendelstein	1029—1119 (Max. 1032)	5S 74W	3			
	Edinburgh	1630—1209 (Max. 1632)	2S 70W	3+	Exceptionally impor- tant eruption with eruptive protuberance reaching 560 000 km height at 1059 U.T.		
	Greenwich	1037—1130	2S 70W	3			
	Ondrejov	1037—1057	2S 74W	2+			
20.	Zürich	1013—1022	5S 80W	1			

Large sharp increase
in cosmic rays Nov.
19th 1045 U. T. at
high geomag. latitu-
des. Climax (Colorado)
increased by 207 %
and Cheltenham 43%.
Not followed by a
decrease of a geomag.
associated storm

[Note: Solar flares of Imp. I have been omitted except at start and end of active region. No. 23 region was a reformation of No. 13 of the same quarter C. M. passage Oct. 18.8 1949 with 8 distinct observed flares. All the observations for Nov. 19 refer to identical flare.]
Though the age at C. M. passage of active region No. 23 is given as — 1 in I. A. U. Bull., it had been observed at least thrice before C. M. passage (during the three previous days). It was also a fresh formation on return of an older group and might therefore have reasonable continuity. The flares near the western limb were very prominent.

Table 6
 Solar active region No. 17 of first quarter of 1956. C. M. passage Feb. 17. 8 No. of observed distinct flares: 32

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates ♂ C. M. Dist.	Imp.	Solar		Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
					Coordinates ♂ C. M. Dist.	Imp.		
<i>1956</i>								
Feb. 10.	Capri (Fraunhofer)	1255—1301	22N 80E	1+	20N 90E	3		
	McMath	2110—2140	20N 90E					
11.	Abastumani	0631—0710	25N 77E	2	22N 52E	2		
	Abastumani	0600—0719	22N 52E					
13.	Capri F.	1007—1012	20N 40E	2	18N 47E	1+		
	Sac. Peak	1418—1558	18N 47E					
		(Max. 1450)						
14.	Kodaikanal	0538—0635	23N 26E	2	20N 30E	3		
		(Max. 0557)						
		0539—0709						
15.	Mitaka	0602—0730	21N 40E	3	20N 20E	2		
	Taskhent							
16.	Mitaka	0018—0058			24N 8E	2		
	Capri F.	1118—1153						
		1821—2039	22N 6E	2				
					(Max. 1837)			

Table 6 (contd.)

Date	Station	Time (U. T.)	Coordinates ♂ C.M. Dist.	Imp.	Solar	Remarks Geomagnetic	Cosmic Ray
1956							
Feb. 17.	Abastumani Abastumani Zürich Nizamiah	0640—0834 1100—1225 1104—1211 1110—1203 (Max. 1120)	25N 24N 19N 21N	4W 4W 0 6W	2 3 2 3	[Sharp increase of cosmic ray ionization reported almost everywhere including low geomag. lat. stations like Kodai-kana/Trivandrum etc. on Feb. 23rd 1956]	
	Herstmonceaux Kanzelhoehe Nera Wendelstein Ondrejov	1113—1123 1125—1155 1125—1200 1125—1242 1152—1242 (Max. 1209)	23N 18N 19N 21N 16N	2W 2E 2W 9W 10W	2 3 2 2+ 2	[The flare was not reported on Feb. 24th showing that active region which was prominent for 13 days had passed out.]	
19.	Abastumani Abastumani Sac. Peak Ondrejov	0755—0825 0914—0943 1430—1657 (Max. 1445) 1434—1435	19N 22N 23N 27N	26W 24W 27W 18W	2 2 1+ 2	Several eruptive centers [The flare was not reported on Feb. 24th showing that active region which was prominent for 13 days had passed out.]	Several eruptive centers
20.	Abastumani Wendelstein Herstmonceaux	1134—1240 1143—1319 1230—1240	19N 20N 20N	38W 40W 40W	2 1+ 2		
23.	Mitaka Kodaikanal Taskhent	0334—0414 0335—0510 0429—0500	25N 23N 20N	85W 80W 76W	3 2—3 2	Big cosmic and solar phenomena reported when active region was almost on western limb	

Table 7 (Summary)

Year	No.	Coordinates ° L	C. M. Passage		Date of obsd.	No. of Distinct Flares	Date	Flare		Date of Cosmic Ray Burst		Cosmic Ray affected Mag. Stm.	C. M. passage (in days)	Interval between Magnetic Stm. and Flare
			Date on	Age at				C. M. Dist.	Age	Magnetic Storm				
1941	7	15N 354	Feb. 27. 3.	2	7	—	—	—	—	Mar. 1. 15.	No.	—	1,85	—
1942	12	7N 197	Feb. 28. 8.	+26?	17	Feb. 28. 5.	4E	+26?	Feb. 28. 5.	Mar. 1. 31.	Yes	0,81	0,51	—
1942			Feb. 28. 8.		17	Mar. 7. 18.	91W	+32?	Mar. 7. 18.	—	No.	—	—	—
1946	15	23N 10	Mar. 26. 9.	>6	3	Mar. 27. 2.	4W	>6	—	Mar. 28. 1.	No.	1,1	1,41	—
1946	51	21N 198	Jul. 26. 8.	>6	37	Jul. 25. 67.	16E	>5	Jul. 25. 67.	Jul. 26. 8.	Yes	1,13	0,0	—
1949/4	23	2S 116	Nov. 14. 1.	3	17	Nov. 19. 40.	75W	8	Nov. 19. 44.	—	No	—	—	—
1956/1	17	22N 176	Feb. 17. 8.	>6	32	Feb. 23. 13.	80W	11	Feb. 23. 13.	—	No	—	—	—

[Note. (a) C. M. distances and age refer to those of the solar active region numbered in each row.

(b) C. M. distances within a few degrees only approximate.

(c) For active region No. 23 of fourth quarter of 1949, the age at C. M. passage is given as —1 in Q. Bull of I. A. U. It was, however, observed on 11th Nov. at Mitaka, Nov. 13, at Kanzelhoehe and again on Nov. 14 at Mitaka and the age has been changed here. However, in the Q. Bull., it is mentioned that the active region was a fresh formation on the return of No. 13 active region of the fourth quarter of 1949.]

Re : active region No. 23 of the fourth quarter of 1949 ; its age at the stage of C. M. passage is given in I. A. U. Bull. as — 1 day. But it had been observed thrice within the three previous days of its crossing the C. M. (14. 1. Nov. 1949) i. e. from Nov. 11th. It has also been stated to be a fresh formation on its return of an earlier active region No. 13 with C. M. passage on Oct. 18. 8. No cosmic ray or significant geomagnetic phenomena were recorded at the time of the C. M. passage of the region. The region became more active towards the period of its approaching the western limb of the sun. The cosmic ray burst occurred when the active region was about a day's journey from the western limb of the sun. No geomagnetic storm nor marked correlatable cosmic ray decrease has been reported, subsequent to the flare. The sharp increase in cosmic rays at Climax was the largest till then recorded and drew wide attention.

Re : active region No. 17 of the first quarter of 1956, it was observed when it approached the eastern limb of the sun. It has been reported as of Imp. 3 by McMath. It continued very active in its passage to the C. M. and to the western limb of the sun. While the period could not be described as geomagnetically undisturbed, no geomag. storm which could be correlated with cosmic ray decreases were reported about Feb. 18 to 19 1956. The big cosmic ray increase occurred on Feb. 23rd 1956 when the region was almost at the western limb of the sun. The corresponding solar flare was also Imp. 2 to 3. The geomagnetic storm on Feb. 25th 1956 did not mark any cosmic ray decrease nor could it be correlated with cosmic ray curves at the same epoch.

The number of large events in cosmic rays with solar and geomagnetic events that have been observed has been small. But still a separate study of them might be fruitful. The summary given above of all related phenomena might, taking the number of events available into account be used to draw some conclusions.

The active regions No. 7. of 1941 and No. 15 of 1946 were either short lived or showed up only a limited number of chromospheric eruptions. Towards the end of their lives important flares were reported. Solar flares were also reported within a day (± 1 day) of the C. M. passage of the region. Subsequently within 24 to 48 hours very big geomagnetic storm took place.

The active regions No. 12 of 1942 and No. 51 of 1946 were active from the eastern limb to the western limb of the sun. Large solar flares occurred when these regions were within one day (± 1 day) of the C. M., cosmic ray increases were recorded at many stations. Within 24 to 48 hours in each case a geomagnetic storm which could be correlated with cosmic ray changes at the same epoch was reported.

The active regions No. 12 of 1942, No. 23 of the fourth quarter of 1949 and No. 17 of the first quarter of 1956 were all active near the western limb of the sun, i. e within a day of it (± 1 day). Even No. 23 of the last quarter of

49 had an active history extending beyond 5 to 6 days. The other two were very active for more than 11 days. At the stage of these regions nearing the western limb (± 1 day) of the sun, sharp increases in cosmic rays were observed to coincide with the time of flares at many stations. In the case of the most active region, the increase has been recorded even near the geomagnetic equator.

If it is assumed that the facts brought out above have more than particular application, it may be concluded that large cosmic ray bursts have occurred in connection with solar flares associated with active regions with a long history of considerable activity at the stage of the active region being either near the C. M. or near the western limb of the sun. When it was near the C. M., a geomagnetic storm which could be correlated with a contemporaneous cosmic ray change also followed. When the region was near the western limb, no such closely associated geomagnetic cosmic ray disturbance followed. The very big purely geomagnetic storms followed the C. M. passage of active regions whose history of activity was less marked, either it had begun only a few days earlier or its activity did not attract much notice. At the stage of dissolution soon after C. M. passage, the active regions showed chromospheric eruptions of Imp. 3 and the geomagnetic storms of very great intensity were recorded.

Another point that may be noticed is that the time interval between the C. M. passage of the active region and the geomagnetic storm was less in the instances when it followed a large cosmic ray increase and associated solar flare than in the case of a purely geomagnetic disturbance. Even if the time after the solar flare and succeeding geomagnetic storm is considered, the result is similar. The particles for the joint cosmic ray-geomagnetic disturbances have greater velocity than those for purely geomagnetic disturbances.

Conclusions. As the cosmic ray bursts are associated with solar active regions of long history and of abnormally large chromospheric activity, the particles responsible for cosmic ray changes can be assumed to have been accelerated over many days in those abnormally active regions. The particles emitted near the sun's C. M. would be normal to its surface while those at the limbs may be expected to be tangential to it. The purely cosmic ray bursts (i.e. not associated with geomagnetic storms related to cosmic rays) happened when the active region was near the western limb of the sun, even though at the eastern limb the same active region showed great activity, perhaps greater activity as shown by solar figures than when on the western limb, no cosmic ray burst has been reported. The particles must have definitely polarity or charge and we may expect that the particles responsible for cosmic ray bursts when the active region is near the C. M. of the sun are also charged.

As the particles have to retain their identity at the stage of being accelerated for many days in the sun's active region before emission into space, the particles or atoms would neither be on the side of low or very

high atomic numbers and would be positively charged. As the frequency of solar flare cum Cosmic Ray bursts have not been many, if group II elements be considered, one will have to look for Strontium or Barium atoms, constituting only 0.03 per cent of the amount in the sun compared with Calcium being emitted. It would therefore be necessary to look for these or other unusual elements in the spectrum of the solar flare on these special occasions.

I thank Professor K. R. DIXIT and Professor D. D. KOSAMBI for helpful discussions.

REFERENCES

1. Quart. Bull. on Solar Activity. Int. Astro. Union Zürich (periodical).
2. see e. g. J. FIROR, Phys. Rev., **94**, 1017, 1954.
3. S. E. FORBUSH, T. B. STINCHCOMB and M. SCEIN, Phy. Rev., **79**, 501, 1950.
4. A. G. FENTON, K. G. McCracken, N. R. PARSONS and P. A. TROST, Nature, **177**, 1173, 1956.
5. V. SARABHAI, S. P. DUGGAL, H. RAZDAN and T. S. G. SASTRY, Proc. Ind. Aca. Sci. (Bangalore), **43**, A, 309, 1956.
6. S. L. MALURKAR, Acta Physica Hungarica, **5**, 241, 1955.
7. Golden Jubilee Number of Indian J. Met. and Geophy., **5**, 1954. Special Number.

О СОВПАДЕНИИ УСИЛЕННЫХ КОСМИЧЕСКИХ ЛИВНЕЙ С СОЛНЧЕЧНЫМИ ВСПЫШКАМИ И О ПОСЛЕДУЮЩИХ ГЕОМАГНИТНЫХ БУРЯХ

Ш. Л. МАЛУРКАР

Резюме

До сих пор наблюдалось пять больших ливней космического излучения, связанных с солнечными вспышками. За двумя последовали геомагнитные бури сопутствующие помехам в космическом излучении, когда между обоими явлениями могла быть установлена тесная связь. Две из самых больших геомагнитных бурь, наблюдавшихся в Алибай при этом тоже принимались в расчет. Как в геомагнетизме, так и здесь казалось уместным исследовать не только отдельные вспышки, но также и процесс развития активных солнечных областей этих явлений.

Большие космические ливни при наличии солнечных вспышек появились, если активные области на солнце имели длинную предысторию повышенной активности, или когда активная область была близка к центру тяжести или к западному краю солнца. В предыдущем случае последовала геомагнитная буря, которую можно было коррелировать с одновременными помехами в космическом излучении. Во втором случае таких геомагнитных возмущений не было. В случае самых больших геомагнитных бурь время жизни и история активной области была более коротка. Большие вспышки наблюдались в периоде исчезновения области, скоро после ее перехода через центр тяжести.

ZUR BERECHNUNG VON IONISIERUNGSENERGIEN

Von

P. GOMBÁS und K. LADÁNYI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen : 10. IX. 1957)

Das von den Verfassern in früheren Arbeiten ausgearbeitete statistische Atommodell, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind, wird zur Berechnung der Ionisierungsenergien von Atomen herangezogen. Die Anwendung zur Berechnung der ersten drei Ionisierungsenergien des Ar-Atoms führt zu sehr befriedigenden Resultaten.

In einer früheren Arbeit¹ haben die Verfasser ein statistisches Atommodell entwickelt, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind. Später wurde gezeigt² dass man auf Grund dieses Modells die Energie der Atome in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung erhält. In der vorliegenden Arbeit wollen wir dieses Modell zur Berechnung der Ionisierungsenergien von Atomen heranziehen und am Beispiel des Argon-Atoms zeigen, dass auch für diese mit der Erfahrung recht gut übereinstimmende Werte folgen.

Zur Berechnung der j -ten Ionisierungsenergie hat man die Energie des Atoms für den Ionisierungszustand j und $j-1$ zu berechnen. Wenn wir die entsprechenden Energien des Atoms durch E_j , bzw. E_{j-1} bezeichnen, so hat man für die j -te Ionisierungsenergie des Atoms

$$I_j = E_j - E_{j-1}. \quad (1)$$

Für $j = 1$ erhält man $I_1 = E_1 - E_0$, wo dann E_0 die Energie des nicht ionisierten, d. h. neutralen Atoms bezeichnet.

Die Energie des Atoms oder Ions gestaltet sich mit den in II eingeführten Bezeichnungen folgendermassen

$$E = \sum_{n=1}^{n_\mu} \left(E_k^{(n)} + E_q^{(n)} + E_g^{(n)} + E_{ck}^{(n)} + \frac{1}{2} E_{ce}^{(n)} + E_e^{(n)} \right), \quad (2)$$

wo wir neben der Gesamtenergie E den Index j , der auf den Ionisationsgrad

¹ P. GOMBÁS und K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung. 5, 313, 1955, im folgenden als I zitiert.

² P. GOMBÁS und K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung. 7, 263, 1957; im folgenden als II zitiert.

hinweist, weggelassen haben. Die einzelnen Energieanteile in (2) haben folgende Gestalt

$$E_k^{(n)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 \int \frac{(\text{grad } \varrho_n)^2}{\varrho_n} dv, \quad (3)$$

$$E_\varphi^{(n)} = \sum_l n_l \frac{1}{2} e^2 a_0 \int \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{\varrho_n}{N_n} dv, \quad (4)$$

$$E_{ch}^{(n)} = -e \int V_k^{(n)} \varrho_n dv, \quad (5)$$

$$E_{ce}^{(n)} = e^2 \sum_{n'=1}^{n_\mu} \iint \frac{\varrho_{n'}(\mathbf{r}) \varrho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv', \quad (6)$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N_n}\right) e^2 \iint \frac{\varrho_n(\mathbf{r}) \varrho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv', \quad (7)$$

$$E_g^{(n)} = -e \int G^{(n)} \varrho_n dv, \quad (8)$$

wo der Index n auf die Hauptquantenzahl der betreffenden Elektronenschale hinweist und n_μ die maximale Hauptquantenzahl der Atomelektronen bezeichnet.

Da die Ionisierungsenergie im wesentlichen aus der durch die Ionisierung bedingten Änderung der äussersten Elektronenschale resultiert, hat man zu Berechnung der Ionisierungsenergie die Energie der äussersten Schale möglichst genau zu berechnen. Hierzu haben wir in dieser äussersten Elektronenschale (der die Hauptquantenzahl n_μ entspricht) auch die Austausch- und Correlationsenergie hinzugenommen, deren Summe wir mit E_{ac} bezeichnen. Wenn wir mit ϱ_{n_μ} die Elektronendichte der äussersten Elektronenschale bezeichnen, so ist

$$E_{ac} = -\kappa'_a \int \varrho_{n_\mu}^{4/3} dv - \frac{4}{3} \kappa'_a \int \varrho_{n_\mu}^{1/3} dv \varrho_{n_\mu}, \quad (9)$$

$$\kappa'_a = 0,8349 e^2.$$

Hier bedeutet das erste Glied auf der rechten Seite die gegenseitige Austausch- und Correlationsenergie der Elektronen in der äussersten Elektronenschale und das zweite Glied auf der rechten Seite die Energie der Elektronen der äussersten Schale, die aus der Austausch- und Correlationswechselwirkung dieser Elektronen mit den Elektronen der benachbarten inneren Schale mit der Hauptquantenzahl $n_\mu - 1$ resultiert, wobei wir zur Berechnung dieser Wech-

³ Man vgl. hierzu P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms. S. 99 u. 147, Springer Wien, 1949.

wirkung für die innere Schale ein vereinfachtes Austausch + Correlationspotential⁴ zugrunde legten. Die gegenseitige Austausch- und Correlationschselwirkung der Elektronen in der äussersten Schale mit den Elektronen r weiter innen gelegenen Schalen kann man vernachlässigen, da sich die entsprechenden Elektronendichten praktisch nicht überdecken.

Die Energie der Ionen wurde nun in der Weise berechnet, dass wir die elektronendichte in allen Elektronenschalen, mit Ausnahme der äussersten elektronenschale, mit der Elektronendichte im freien Atom als identisch raussetzen und die Elektronendichte der äussersten Elektronenschale, wie die Energie des Ions aus dem Minimumprinzip der Energie bestimmen. Mit den auf diese Weise festgestellten Energien wurde dann die Ionisierungsenergie I_j aus (1) berechnet.

Tabelle 1
Die ersten drei Ionisierungsenergien des
Ar-Atoms in eV-Einheiten

	Theoretisch	Empirisch
I_1	12,50	15,76
I_2	28,10	27,5
I_3	44,00	40,7

Die Berechnungen wurden für die ersten drei Ionisierungsenergien des Ar-Atoms durchgeführt; die Resultate sind in der Tabelle 1 in der zweiten Spalte angegeben. Zum Vergleich sind auch die empirischen Resultate⁵ angeführt. Wie zu sehen ist, kann man die Übereinstimmung als sehr befriedigend bezeichnen.

К РАСЧЕТУ ИОНИЗАЦИОННЫХ ЭНЕРГИЙ

П. ГОМВАШ и К. ЛАДАНЫ

Резюме

Авторы пользуются для вычисления ионизационных энергий статистической моделью, в которой электроны группированы по главным квантовым числам, и которая была разработана в их предыдущих работах. Применение к первым трем ионизационным энергиям атома аргона приводит к очень удовлетворительным результатам.

⁴ P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. **36**, S. 175, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch Chemische Tabellen, Band I, Teil 1., S. 211, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.

STÖRUNGSRECHNUNG FÜR DAS ERWEITERTE STATISTISCHE ATOMMODELL

Von

P. GOMBÁS

HYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 12. IX. 1957)

Es wird für das mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterte statistische Atommodell, sowie für das mit der vom Verfasser hergeleiteten kinetischen Energiekorrektion modifizierte Modell eine Störungsrechnung entwickelt. Für die Störungsentnergie erster und zweiter Ordnung, sowie für die gestörte Elektronendichte bis zu Glieder erster Ordnung werden die entsprechenden Ausdrücke explicite angegeben.

1. Einleitung

Die statistische Störungsrechnung wurde vom Verfasser für einige statistische Atommodelle, die die Weizsäckersche Korrektion nicht enthalten in seinen früheren Arbeiten¹ entwickelt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Störungsrechnung auch auf diejenigen statistischen Modelle auszuarbeiten, die mit der Weizsäckerschen Korrektion, bzw. mit einer vom Verfasser modifizierten kinetischen Energiekorrektion erweitert sind.

Wir befassen uns hier mit dem Grundproblem der statistischen Störungsrechnung, ziehen also ein statistisches Atom in Betracht, das sich in einem schwachen äusseren elektrischen Feld befindet und setzen uns zum Ziel die Elektronendichte und die Energie des gestörten Atoms zu bestimmen. Das Problem lösen wir mit Hilfe eines Variationsverfahrens und bestimmen die Elektronendichte in erster Näherung, d. h. bis auf Glieder erster Ordnung und die Energie in zweiter Näherung, d. h. bis auf Glieder zweiter Ordnung.

Wir entwickeln die Störungsrechnung zunächst für das mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterte statistische Atommodell² mit der Ordnungszahl Z und der Elektronenzahl N und setzen voraus, dass im ungestörten Modell die Elektronen- und Potentialverteilung kugelsymmetrisch ist.

¹ P. GOMBÁS, ZS. f. Phys. **122**, 497, 1944. Man vgl. weiterhin auch die Arbeiten P. GOMBÁS, ZS. f. Phys. **97**, 633, 1935; **98**, 417, 1936, die als Vorläufer der erstgenannten anzusehen sind.

² Bezuglich dieses Atommodells vgl. man z.B. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 114 ff., Springer, Wien, 1949, sowie P. GOMBÁS, Handb. Phys. Bd. **36**, S. 151 ff., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

Wir gehen von der Energie dieses Modells aus, die sich aus den folgenden Anteilen zusammensetzt: aus der Fermischen kinetischen Energie der Elektronen E_k , aus dem Weizsäckerschen kinetischen Energieanteil E_i , aus der elektrischen Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit dem Kern E_p^k , aus der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Elektronen und schliesslich aus der Austauschenergie der Elektronen E_a . Diese Energieanteile gestalten sich folgendermassen

$$E_k = \varkappa_k \int \varrho^{5/3} dv \quad \text{mit} \quad \varkappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0,$$

$$E_i = \varkappa_i \int \frac{1}{\varrho} (\text{grad } \varrho)^2 dv \quad \text{mit} \quad \varkappa_i = \frac{1}{8} e^2 a_0,$$

$$E_p^k = -e \int V_k \varrho dv \quad \text{mit} \quad V_k = \frac{Ze}{r},$$

$$E_p^e = -\frac{1}{2} e \int V_e \varrho dv \quad \text{mit} \quad V_e = -e \int \frac{\varrho(r')}{|r' - r|} dv',$$

$$E_a = -\varkappa_a \int \varrho^{4/3} dv \quad \text{mit} \quad \varkappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2;$$

hier bezeichnet ϱ die Elektronendichte, e die positive Elementarladung, den ersten Bohrschen Wasserstoffradius, r den Ortsvektor, r' die Entfernung vom Kern, dv das Volumenelement, V_k das Potential des Kernes und V_e das Potential der Elektronen.

Die Gesamtenergie E des Atoms ergibt sich als Summe der Energieanteile (1) bis (5). Es ist also

$$E(\varrho) = E_k(\varrho) + E_i(\varrho) + E_p^k(\varrho) + E_p^e(\varrho) + E_a(\varrho).$$

Die Energie des Atoms ist eine Funktion von ϱ und man hat ϱ so zu bestimmen, dass E zum Minimum wird, wobei ϱ der Nebenbedingung

$$\int \varrho e dv = Ne$$

zu genügen hat. Die Bestimmung von ϱ geschieht also aus dem Variationsprinzip

$$\delta(E + V_0 Ne) = 0,$$

wo V_0 einen Lagrangeschen Multiplikator bezeichnet und die Variation hinsichtlich ϱ zu erfolgen hat.

Aus diesem Variationsprinzip ergibt sich zur Bestimmung von ϱ folgende Differentialgleichung

$$4\kappa_i A\psi - \frac{5}{3} \kappa_k \psi^{7/3} + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e\psi = 0, \quad (9)$$

$$V = V_k + V_e \quad (10)$$

das Gesamtpotential im Atom und

$$\psi = \varrho^{1/2} \quad (11)$$

Die Gleichung (9) ist die mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterte Grundgleichung der statistischen Theorie des Atoms, auf deren Analogie mit der Schrödingerschen Gleichung vom Verfasser in einer früheren Arbeit³ hingewiesen wurde.

2. Störungsrechnung für das mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterte Modell

All dies bezieht sich auf das ungestörte Atom. Wir wollen nun das gestörte Atom in Betracht ziehen. Die Störung bestehe in einem schwachen äusseren elektrischen Feld, dessen Potential v_s sei. Unter der Wirkung des Störungspotentials wird sich die Elektronendichte ändern. Für die Elektronendichte ϱ' des gestörten Atoms setzen wir

$$\varrho' = \varrho + \delta\varrho, \quad (12)$$

wo ϱ die ungestörte Dichte und $\delta\varrho$ die durch die Störung bedingte Dichteänderung bezeichnet. Da sich die Zahl der Elektronen durch die Störung nicht ändert, ist

$$\int \varrho' e \, dv = \int \varrho e \, dv = Ne, \quad (13)$$

also

$$\int \delta\varrho \, dv = 0. \quad (14)$$

Zur Lösung des Störungsproblems wenden wir das Variationsverfahren an. Demgemäß machen wir zunächst für ϱ' , bzw. $\delta\varrho$ einen entsprechenden Variationsansatz und zwar setzen wir

³ P. GOMBÁS, Ann. d. Phys. [6] 18, 1, 1956; man vgl. auch P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. Bd. 36, S. 174, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

$$\varrho' = \varrho \left(1 + \lambda \frac{v_s - v_0}{V^*} \right), \quad (15)$$

also

$$\delta\varrho = \lambda\varrho \frac{v_s - v_0}{V^*}, \quad (16)$$

wo λ einen Variantionsparameter bezeichnet, dessen Bestimmung gerade unser Ziel ist und V^* das auf ein Elektron wirkende ungestörte mittlere Potential bedeutet. Für dieses kann man nach FERMI und AMALDI⁴

$$V^* = V_k + \frac{N-1}{N} V_e \quad (17)$$

setzen. v_0 ist eine Konstante von der Dimension eines Potentials, die wir aus der Beziehung (14) bestimmen, woraus man

$$v_0 = \frac{\int \varrho \frac{v_s}{V^*} dv}{\int \varrho \frac{1}{V^*} dv} \quad (18)$$

erhält.

Wir gehen nun zur Berechnung der Energie des gestörten Atoms über. Hierzu setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{v_s - v_0}{V^*} = s, \quad (19)$$

womit man die gestörte Dichte und die Dichteänderung in der Form

$$\varrho' = \varrho + \delta\varrho = \varrho (1 + \lambda s), \quad (20)$$

$$\delta\varrho = \lambda s \varrho \quad (21)$$

schreiben kann. Wir betrachten v_s , bzw. $\delta\varrho$ als eine kleine Grösse von erster Ordnung und entwickeln den Energieausdruck des gestörten Atoms bis zu Glieder, die von zweiter Ordnung klein sind. Wir ziehen die einzelnen Energieanteile gesondert in Betracht und bezeichnen diese zum Unterschied von den Energieanteilen (1)–(5) des ungestörten Atoms mit einem Strich rechts oben. Für E'_k erhält man sofort

$$E'_k = E_k + \frac{5}{3} \kappa_k \int \varrho^{2/3} \delta\varrho dv + \frac{5}{9} \kappa_k \int \frac{1}{\varrho^{1/3}} (\delta\varrho)^2 dv. \quad (22)$$

⁴ E. FERMI u. E. AMALDI, Mem. Acc. Italia 6, 117, 1934; man vgl. auch P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 65 ff., Springer, Wien, 1949.

Die Berechnung von E'_i kann folgendermassen geschehen. Wenn wir mit ϱ' die Grösse

$$\varrho' = \varrho'^{1/2} = \varphi (1 + \lambda s)^{1/2} \quad (23)$$

führen, so ergibt sich für E'_i

$$E'_i = E_i + 4\kappa_i \lambda \int [s (\text{grad } \varphi)^2 + \frac{1}{2} \text{grad } (\varphi^2) \text{ grad } s] dv + \\ + \kappa_i \lambda^2 \int \varphi^2 (\text{grad } s)^2 dv. \quad (24)$$

Das Integral über $\frac{1}{2} \text{grad}(\varphi^2) \text{ grad } s$ lässt sich mit Hilfe einer partiellen Integration umformen. Mit Rücksicht darauf, dass $\text{grad } (\varphi^2)$ im Unendlichen verschwindet, folgt

$$\frac{1}{2} \int \text{grad } (\varphi^2) \text{ grad } s dv = - \frac{1}{2} \int s \Delta(\varphi^2) dv. \quad (25)$$

Wenn wir hier noch den Zusammenhang

$$\Delta(\varphi^2) = 2 (\text{grad } \varphi)^2 + 2\varphi \Delta \varphi. \quad (26)$$

rücksichtigen, so erhält man

$$\frac{1}{2} \int \text{grad } (\varphi^2) \text{ grad } s dv = - \int s (\text{grad } \varphi)^2 dv - \int s \varphi \Delta \varphi dv. \quad (27)$$

Ach Einsetzen des rechts stehenden Ausdruckes in (24) ergibt sich für E'_i der Ausdruck

$$E'_i = E_i - 4\kappa_i \lambda \int s \varphi \Delta \varphi dv + \kappa_i \lambda^2 \int \varphi^2 (\text{grad } s)^2 dv, \quad (28)$$

und man mit Rücksicht auf (11) und (21) auch folgendermassen schreiben kann

$$E'_i = E_i - 4\kappa_i \int \frac{\Delta \varphi}{\varphi} \delta \varrho dv + \kappa_i \int \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\text{grad } s}{s} \right)^2 (\delta \varrho)^2 dv. \quad (29)$$

Sehr einfach gestaltet sich die Berechnung von $E_p^{k'}$; man erhält

$$E_p^{k'} = E_p^k - e \int V_k \delta \varrho dv. \quad (30)$$

Bei der Berechnung von $E_p^{e'}$ hat man zu berücksichtigen, dass sich zufolge der Dichteänderung $\delta\varrho$ auch das Potential der Elektronenwolke ändert. Diese Änderung bezeichnen wir mit δV_e ; es ist also

$$\delta V_e = -e \int \frac{\delta\varrho(r')}{|r' - r|} dv'. \quad (3)$$

Mit Rücksicht auf die Beziehung

$$\int \varrho \delta V_e dv = \int V_e \delta\varrho dv \quad (3)$$

folgt für $E_p^{e'}$

$$E_p^{e'} = E_p^e - e \int V_e \delta\varrho dv - \frac{1}{2} e \int \delta V_e \delta\varrho dv. \quad (3)$$

Schliesslich haben wir noch die Energie E_a' zu berechnen, für die man den Ausdruck

$$E_a' = E_a - \frac{4}{3} \kappa_a \int \varrho^{1/3} \delta\varrho dv - \frac{2}{9} \kappa_a \int \frac{1}{\varrho^{2/3}} (\delta\varrho)^2 dv \quad (3)$$

erhält.

Ausser diesen Energieanteilen entsteht im gestörten Atom noch ein weitere Energie daraus, dass sich das Atom in dem äusseren Störungsfeld mit dem Potential v_s befindet. Hieraus ergibt sich die Energie

$$\varepsilon = -e \int v_s (\varrho + \delta\varrho) dv. \quad (3)$$

Für die gesamte Energie E' des gestörten Atoms bis zu Glieder die von zweiter Ordnung klein sind, erhält man also

$$\begin{aligned} E' &= E_k' + E_i' + E_p^{k'} + E_p^{e'} + E_a' + \varepsilon = \\ &= E + \int \left[\frac{5}{3} \kappa_k \varrho^{2/3} - 4\kappa_i \frac{\Delta\psi}{\psi} - (V_k + V_c) e - \frac{4}{3} \kappa_a \varrho^{1/3} \right] \delta\varrho dv + \\ &\quad + \int \left[\frac{5}{9} \kappa_k \frac{1}{\varrho^{1/3}} (\delta\varrho)^2 + \kappa_i \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\text{grad } s}{s} \right)^2 (\delta\varrho)^2 - \frac{1}{2} e \delta V_e \delta\varrho - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{9} \kappa_a \frac{1}{\varrho^{2/3}} (\delta\varrho^2) \right] dv - e \int v_s (\varrho + \delta\varrho) dv. \end{aligned} \quad (3)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite, E , ist die Energie des ungestörten Atoms, die weiteren Glieder geben die Energieänderung des gestörten Atoms bis zu Glieder zweiter Ordnung. Das erste Integral auf der rechten Seite verschwindet. Mit Rücksicht auf (10) und (11) ist nämlich der Integrand zufolge der Grundgleichung (9) mit $-V_0 e \delta\varrho$ identisch, womit sich für das Integral der Ausdruck $-V_0 e \int \delta\varrho dv$ ergibt, der wegen der Bedingung (14) verschwindet.

Für die Störungsenergie erster Ordnung, η_1 , und zweiter Ordnung, η_2 , erhält man somit folgende Ausdrücke

$$\eta_1 = -e \int v_s \varrho dv, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \eta_2 = & \int \left[\frac{5}{9} \kappa_k \frac{1}{\varrho^{1/3}} (\delta\varrho)^2 + \kappa_i \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\text{grad } s}{s} \right)^2 (\delta\varrho)^2 - \frac{1}{2} e \delta V_e \delta\varrho - \right. \\ & \left. - \frac{2}{9} \kappa_a \frac{1}{\varrho^{2/3}} (\delta\varrho)^2 - ev_s \delta\varrho \right] dv = -W_s \lambda + (W_k + W_i + W_p - W_a) \lambda^2, \end{aligned} \quad (38)$$

wo wir der Kürze halber folgende Bezeichnungen einführen

$$W_s = e \int v_s s \varrho dv, \quad (39)$$

$$W_k = \frac{5}{9} \kappa_k \int \varrho^{5/3} s^2 dv, \quad (40)$$

$$W_i = \kappa_i \int \varrho (\text{grad } s)^2 dv, \quad (41)$$

$$\begin{aligned} W_p = & -\frac{1}{2} e \frac{1}{\lambda^2} \int \delta V_e \delta\varrho dv = \frac{1}{2} e^2 \frac{1}{\lambda^2} \iint \frac{\delta\varrho(r) \delta\varrho(r')}{|r' - r|} dv dv' = \\ & = \frac{1}{2} e^2 \iint \frac{s(r) \varrho(r) s(r') \varrho(r')}{|r' - r|} dv dv', \end{aligned} \quad (42)$$

$$W_a = \frac{2}{9} \kappa_a \int \varrho^{4/3} s^2 dv. \quad (43)$$

Der Variationsparameter λ , der nur in η_2 eingeht, wird aus der Minimumsformulierung der Energie, d. h. aus der Gleichung

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d\eta_2}{d\lambda} = 0 \quad (44)$$

bestimmt, aus der man für λ den Wert

$$\lambda_0 = \frac{W_s}{2(W_k + W_i + W_p - W_a)} \quad (45)$$

erhält. Mit diesem folgt aus (38) für die Störungsenergie zweiter Ordnung

$$\eta_2 = -\frac{1}{2} \lambda_0 W_s = -\frac{W_s^2}{4(W_k + W_i + W_p - W_a)} \quad (46)$$

und aus (15) für die Elektronendichte des gestörten Atoms in erster Näherung

$$\varrho' = \varrho \left(1 + \lambda_0 \frac{v_s - v_0}{V^*} \right) = \varrho \left[1 + \frac{W_s}{2(W_k + W_i + W_p - W_a)} \cdot \frac{v_s - v_0}{V^*} \right]. \quad (47)$$

Die Störungsenergie erster Ordnung ist also auch hier, gerade so wie in der früher entwickelten Störungsrechnung für die älteren Modelle, der nach der ungestörten Ladungsdichte $-\varrho e$ gemittelte Wert des Störungspotentials. Für die Störungsenergie zweiter Ordnung, für die Elektronendichte des gestörten Atoms in erster Näherung, sowie für den Parameterwert λ_0 ergeben sich ganz ähnliche Ausdrücke wie in der älteren Störungsrechnung; ein Unterschied besteht nur darin, dass im Ausdruck für λ_0 im Nenner das durch die Weizsäckersche Korrektion bedingte Glied W_i hinzukommt.

3. Störungsrechnung für das modifizierte Modell

Wir kommen nun noch auf das vom Verfasser durch eine weitere kinetische Energiekorrektion modifizierte Atommodell⁵ zu sprechen. Diese Korrektion betrifft die Fermische kinetische Energie E_k [man vgl. (1)]. An Stelle des Ausdruckes (1) tritt im modifizierten Modell die Summe der folgenden beiden Energieausdrücke

$$E_k^a = \frac{2}{3} \varkappa_k \int \varrho^{5/3} dv = \frac{2}{3} \varkappa_k \int_0^\infty \varrho^{5/3} 4\pi r^2 dr, \quad (48)$$

$$E_k^r = \int_{r_i}^{r_a} \left(\frac{1}{3} \varkappa_k \varrho^{5/3} - \gamma_1 \varrho^{4/3} \frac{1}{r} + \gamma_2 \varrho \frac{1}{r^2} - \gamma_3 \frac{1}{r^5} \right) 4\pi r^2 dr, \quad (49)$$

⁵ P. GOMBÁS, Ann. d. Phys. [6] **18**, 1, 1956. Man vgl. auch P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. Bd. **36**, S. 152 ff., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

wo der erste den azimutalen und der zweite den radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie darstellt; r_i und r_a sind die Wurzeln der Gleichung

$$\varrho = \frac{1}{24\pi^2 r^3} \quad (50)$$

und zwar bezeichnet r_i die zum Kern näher liegende und r_a die vom Kern entferntere Wurzel; γ_1 , γ_2 und γ_3 sind die folgenden Konstanten

$$\gamma_1 = \frac{1}{8} (3\pi^2)^{1/3} e^2 a_0, \quad \gamma_2 = \frac{1}{24} e^2 a_0, \quad \gamma_3 = \frac{1}{5760\pi^2} e^2 a_0. \quad (51)$$

Aus dem Variationsprinzip (8) folgt jetzt statt der Grundgleichung (9) die modifizierte Grundgleichung

$$4\kappa_i \Delta \psi - \frac{10}{9} \kappa_k \psi^{7/3} - f(\psi, r) + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e \psi = 0, \quad (52)$$

wo die Funktion $f(\psi, r)$ folgendermassen definiert ist

$$\left. \begin{aligned} \text{für } r_i \leq r \leq r_a &\quad \text{ist} & f(\psi, r) &= \frac{5}{9} \kappa_k \psi^{7/3} - \frac{4}{3} \gamma_1 \psi^{5/3} \frac{1}{r} + \gamma_2 \psi \frac{1}{r^2}, \\ \text{für } 0 \leq r \leq r_i, \text{ sowie für } r \geq r_a &\quad \text{ist} & f(\psi, r) &\equiv 0. \end{aligned} \right\} (53)$$

Die Energieanteile E_k^a und E_k^r gestalten sich für das gestörte Atom bis zu Glieder die von zweiter Ordnung klein sind folgendermassen

$$E_k^a = E_k^a + \frac{10}{9} \kappa_k \int \varrho^{2/3} \delta \varrho \, dv + \frac{10}{27} \kappa_k \int \frac{1}{\varrho^{1/3}} (\delta \varrho)^2 \, dv, \quad (54)$$

$$\begin{aligned} E_k^r = E_k^r + \int_{r_i}^{r_a} & \left(\frac{5}{9} \kappa_k \varrho^{2/3} - \frac{4}{3} \gamma_1 \varrho^{1/3} \frac{1}{r} + \gamma_2 \frac{1}{r^2} \right) \delta \varrho 4\pi r^2 \, dr + \\ & + \int_{r_i}^{r_a} \left(\frac{5}{27} \kappa_k \frac{1}{\varrho^{1/3}} - \frac{2}{9} \gamma_1 \frac{1}{\varrho^{2/3}} \frac{1}{r} \right) (\delta \varrho)^2 4\pi r^2 \, dr. \end{aligned} \quad (55)$$

Zufolge der Dichteänderung $\delta \varrho$ ändern sich auch die Radien r_i und r_a . Die hieraus resultierende Energieänderung trägt zu den von erster und zweiter Ordnung kleinen Gliedern nichts bei, da die erste und zweite Ableitung des Integrals (49) nach r_i , bzw. r_a und die erste Ableitung des Integranden nach

ϱ für $r = r_i$ und $r = r_a$ verschwinden, wie man sich an Hand des Zusammenhanges (50) leicht überzeugt.

Es lässt sich nun geradeso wie im vorangehenden Fall der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion zeigen, dass der Ausdruck (37) der Störungsenergie erster Ordnung unverändert bleibt und dass sich für die Störungsenergie zweiter Ordnung jetzt der Ausdruck

$$\eta_2 = -W_s \lambda + (W_k^a + W_k^r + W_i + W_p - W_a) \lambda^2 \quad (56)$$

ergibt, wo W_k^a und W_k^r folgende Bedeutung haben

$$W_k^a = \frac{10}{27} \kappa_k \int_0^\infty \varrho^{5/3} s^2 4\pi r^2 dr, \quad (57)$$

$$W_k^r = \int_{r_i}^{r_a} \left(\frac{5}{27} \kappa_k \varrho^{5/3} s^2 - \frac{2}{9} \gamma_1 \varrho^{4/3} \frac{1}{r} s^2 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (58)$$

Man hat also jetzt für λ_0 , η_2 und ϱ'

$$\lambda_0 = \frac{W_s}{2(W_k^a + W_k^r + W_i + W_p - W_a)} \quad (59)$$

$$\eta_2 = -\frac{1}{2} \lambda_0 W_s = -\frac{W_s^2}{4(W_k^a + W_k^r + W_i + W_p - W_a)} \quad (60)$$

$$\varrho' = \varrho \left(1 + \lambda_0 \frac{v_s - v_0}{V^*} \right) = \varrho \left[1 + \frac{W_s}{2(W_k^a + W_k^r + W_i + W_p - W_a)} \cdot \frac{v_s - v_0}{V^*} \right]. \quad (61)$$

Der Unterschied gegenüber den Formeln (45), (46) und (47) besteht also darin, dass an Stelle von W_k überall $W_k^a + W_k^r$ tritt.

РАСЧЕТ ВОЗМУЩЕНИЙ В РАСШИРЕННОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА

П. ГОМБАШ

Резюме

В статье представлен расчет возмущений для статистической модели атома, расширенной первоначальной поправкой Вейцекера и для модели модифицированной с коррекцией кинетической энергии, разработанной автором. Даны соответствующие эксплициитные выражения энергии возмущения первого и второго порядка и также выражение возмущенной плотности электронов до первого порядка.

BER DIE DRUCKABHÄNGIGKEIT DES DREHIMPULSES VON ATOMEN

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen : 12. IX. 1957)

Es wird die Druckabhängigkeit des Drehimpulses von Atomen am absoluten Nullpunkt der Temperatur auf Grund des statistischen Modells von THOMAS und FERMI berechnet.

In einer früheren Arbeit¹ haben wir die Druckabhängigkeit der Drehimpulsverteilung der Elektronen in Atomen untersucht und festgestellt, wie die Besetzungszahlen der Elektronenzustände mit verschiedenem Drehimpuls vom Druck abhängen. In der vorliegenden Arbeit soll nun ermittelt werden, wie der Drehimpuls, genauer das mittlere Drehimpulsquadrat von Atomen am absoluten Nullpunkt der Temperatur vom Druck abhängt. Für den Druck soll wurde die Drehimpulsverteilung von JENSEN und LUTTINGER berechnet²

Das mittlere Drehimpulsquadrat ist für ein neutrales Atom von der Ordnungszahl Z folgendermassen definiert

$$\overline{L^2} = \frac{1}{Z} \int L^2 dN_L, \quad (1)$$

wo dN_L die Anzahl der Elektronen bezeichnet, deren Drehimpulsbetrag zwischen L und $L + dL$ liegt. Für dN_L gilt der bekannte Ausdruck³

$$dN_L = \frac{32\pi^2}{h^3} L dL \int (r^2 p_\mu^2 - L^2)^{1/2} \frac{dr}{r}, \quad (2)$$

wo r die Entfernung vom Kern, p_μ den Betrag des maximalen Impulses der Elektronen und h die Plancksche Konstante bedeutet und die Integration auf alle r -Werte auszudehnen ist, für welche der Ausdruck unter der Wurzel

¹ P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung. 7, 365, 1957.

² J. H. D. JENSEN u. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. 86, 907, 1952.

³ Man vgl. z. B. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, 169, Springer, Wien, 1949.

im Integranden positiv ist. Nach Einsetzen des Ausdrückes (2) für dN_L (1) erhält man nach einfacher Rechnung

$$\begin{aligned}\overline{L^2} &= \frac{32\pi^2}{h^3} \cdot \frac{1}{Z} \int \frac{dr}{r} \int_0^{r-p_\mu} L^3 (r^2 p_\mu^2 - L^2)^{1/2} dL = \\ &= \frac{64\pi^2}{15 h^3} \cdot \frac{1}{Z} \int_0^{r_0} (rp_\mu)^5 \frac{dr}{r} = \frac{2}{5} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} h^2 \frac{1}{Z} \int_0^{r_0} \varrho^{5/3} r^5 \frac{dr}{r},\end{aligned}\quad (3)$$

wobei wir die Beziehung zwischen p_μ und der Elektronendichte ϱ

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h \varrho^{1/3} \quad (4)$$

benutzt haben und mit r_0 den Grenzradius des Atoms bezeichneten.

Zur Auswertung des Integrals in (3) ziehen wir das Thomas-Fermische Modell heran. Es ist dann zweckmäßig die dimensionslose Variable

$$x = \frac{r}{\mu}$$

mit

$$\mu = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z}\right)^{1/3} a_0 \quad (5)$$

und die dimensionslose Funktion

$$\varphi(x) = \frac{r}{Ze} (V - V_0) \quad (6)$$

einzuführen, wo a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius, e die positive Elementarladung, V das Gesamtpotential im Atom und V_0 das höchstmögliche Potential im Atom bezeichnet. Für das Thomas-Fermische Modell gilt die Beziehung

$$\varrho = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2}. \quad (7)$$

Mit dieser sowie mit (5) ergibt sich⁴ aus (3) für $\overline{L^2}$

$$L^2 = \frac{2}{5} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 Z^{2/3} \int_0^{x_0} (x\varphi)^{5/2} \frac{dx}{x}, \quad (8)$$

⁴ In der Arbeit von JENSEN u. LUTTINGER (l. c.) befindet sich in der Endformel für L^2 ein Druckfehler. Es steht dort im nachstehenden Integral im Integranden $(x\varphi)^{5/2}$ statt $(x\varphi)^5$.

x_0 mit dem Grenzradius r_0 durch die Beziehung

$$x_0 = \frac{r_0}{\mu} \quad (10)$$

zusammenhängt.

Mit Hilfe von (9) kann man \bar{L}^2 für beliebige x_0 -Werte berechnen. Von ENSEN und LUTTINGER wurde \bar{L}^2 für $x_0 = r_0 = \infty$ berechnet. Für diesen Grenzradius, der dem freien Atom entspricht, verschwindet der Druck. Für endliche Grenzradien hat der Druck endliche Werte. Der Druck für beliebige Grenzradien kann aus der bekannten Formel⁵

$$P = \frac{2}{3} \kappa_k \varrho_0^{5/3} \quad (11)$$

berechnet werden, wo κ_k die Konstante

$$\kappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0 \quad (12)$$

und ϱ_0 die Elektronendichte am Atomrand bezeichnet; e ist die positive Elementarladung. Mit den dimensionslosen Variablen x und φ lässt sich P in der Form

$$P = \frac{1}{90} \left(\frac{4}{\pi} \right)^5 \left(\frac{\pi^2}{6} \right)^{2/3} \frac{e^2}{a_0^4} Z^{10/3} \left(\frac{\varphi(x_0)}{x_0} \right)^{5/2} \quad (13)$$

schreiben.

Tabelle 1

\bar{L}^2 und P für verschiedene x_0 -Werte. $\bar{L}^2/Z^{2/3}$ in $h^2/(4\pi^2)$ - und $P/Z^{10/3}$ in 10^{10} dyn/cm²-Einheiten

$\varphi(0)$	1,5880710	1,588	1,586	1,55	1,38	1,00
x_0	∞	8,59	5,85	2,80	1,69	1,19
$\bar{L}^2/Z^{2/3}$	0,2620	0,2957	0,3429	0,4775	0,6005	0,6588
$Z^{10/3}$	0	0,0104	0,153	18,3	358	2470

In der Tabelle 1 sind für mehrere Werte von x_0 für das Thomas-Fermi-Modell die zusammengehörenden Werte von $\bar{L}^2/Z^{2/3}$ und $P/Z^{10/3}$ angegeben.⁶ In der ersten Zeile der Tabelle sind auch die Werte des Anstieges der

⁵ Man vgl. z. B. P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. 36, S. 124, Springer, Berlin-Göttingen-Leipzig, 1956.

⁶ Die Berechnungen wurden mit den Lösungen von SLATER und KRUTTER (Phys. Rev. 47, 559, 1935) durchgeführt. Bezüglich der tabellierten Lösungen vgl. man P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 357 f., Springer, Wien, 1949.

Anfangstangente, $\varphi'(0)$, angeführt, die vielfach ebenfalls zur Charakterisierung der Lösungen $\varphi(x)$ dienen. Mit Hilfe der in der Tabelle 1 angegebenen Daten lassen sich für ein beliebiges Atom bei den in der Tabelle angegebenen x_0 -Werten die zusammengehörenden Werte von \bar{L}^2 und P feststellen.

Tabelle 2

\bar{L}^2 und P für verschiedene Werte des Grenzradius, für das Xenon-Atom. \bar{L}^2 in $h^2/(4\pi^2)$ -
 10^{14} dyn/cm²- und r_0 in a_0 -Einheiten

$-\varphi'(0)$	1,5880710	1,588	1,586	1,55	1,38	1,00
x_0	∞	8,59	5,85	2,80	1,69	1,19
r_0	∞	2,01	1,37	0,656	0,396	0,279
\bar{L}^2	3,743	4,225	4,899	6,822	8,579	9,412
P	0	0,617	9,55	1080	$210 \cdot 10^2$	$147 \cdot 10^3$

Diesen Zusammenhang zwischen \bar{L}^2 und P haben wir für das Xenon-Atom berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben und in Fig. 1 auch graphisch dargestellt.

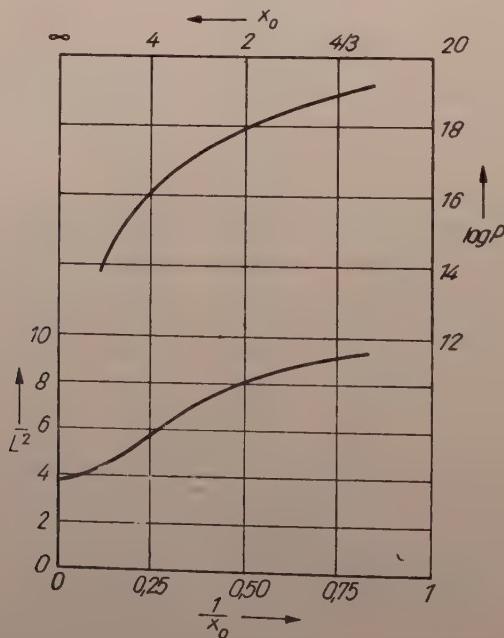


Fig. 1. \bar{L}^2 und $\log P$ als Funktionen von x_0 , bzw. $1/x_0$ für das X-Atom ; \bar{L}^2 in $h^2/(4\pi^2)$ - und
in dyn/cm²-Einheiten

ЗАВИСИМОСТЬ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

П. ГОМБАШ

Р е з ю м е

Автор на основании статистической модели Томаса—Ферми вычисляет зависимость момента количества движения атомов от давления при абсолютном нуле температуры.

ZUR STATISTISCHEN THEORIE KOMPRIMIERTER ATOME

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 19. IX. 1957)

Es wird gezeigt, dass die statistische Theorie komprimierter Atome durch die Erweiterung mit der Weizsäckerschen Korrektion im Verhältnis zu den Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diracschen Theorien eine wesentliche Änderung aufweist. Bei zunehmender Kompression steigt nämlich die Energie des Atoms nicht monoton an wie in den Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diracschen Theorien, sondern sinkt zunächst ab, durchläuft ein Minimum und steigt von dort an sehr steil an. Auf Grund dieser Resultate sind die aus den Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diracschen Modellen hergeleiteten Druck-Dichte Beziehungen einer Revision zu unterziehen.

1. Einleitung

Die statistische Theorie des durch einen äusseren Druck zusammen gedrängten Atoms für tiefe Temperaturen wurde von mehreren Autoren, insbesondere von SLATER und KRUTTER sowie von JENSEN ausgearbeitet.¹ Dieses Modell des statistischen Atoms mit einem endlichen Grenzradius und nicht verschwindender Randdichte bildet die Grundlage der statistischen Theorie der Materie unter hohem Druck, wo die Atome in einem Gitter von hoher Symmetrie angeordnet sind und man die ein Atom enthaltende Elementarzelle durch eine Kugel vom gleichen Volumen, die sogenannte Elementarkugel, approximieren kann. Diese Elementarkugel bildet den elementaren Baustein der Materie unter hohem Druck, man kann daher mehrere wichtige Eigenschaften der Materie unter hohem Druck aus der Theorie dieser Elementarkugel herleiten. So konnte JENSEN² unter anderen die Druck-Dichte Beziehung der Elemente, insbesondere die des Eisens, bis zu sehr hohen Drucken herleiten. Mehrere Autoren haben versucht aus der Theorie des zusammengedrängten statistischen Atoms auch die Theorie der Metalle unter Normaldruck zu entwickeln, was jedoch für eine der wesentlichsten Metalleigenschaften, die metallische Bindung, zu einem negativen Resultat führte. In der Thomas-Fermi-

¹ J. C. SLATER u. H. M. KRUTTER, Phys. Rev. **47**, 559, 1935; H. JENSEN, ZS. f. Phys. **II**, 373, 1939. Bezuglich weiterer Literaturangaben auch für den hier nicht behandelten Fall beliebiger Temperaturen vgl. man z. B. P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. **36**, S. 214 ff., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

² H. JENSEN, ZS. f. Phys. **III**, 373, 1939.

schen Näherung zeigt nämlich die Energie der Elementarkugel als Funktion des Kugelradius' überhaupt kein Minimum, in der Thomas-Fermi-Diracschen Näherung ist zwar ein Energiedeminimum vorhanden, dieses besitzt jedoch nach Abzug der Energie des freien Thomas-Fermi-Diracschen Atoms den Wert Null, es ergibt sich also für die Bindungsenergie der Wert Null, d. h. eine Bindung kommt auch in diesem Modell nicht zustande.³

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die statistische Theorie von komprimierten Atomen für tiefe Temperaturen durch die Weizsäckersche Korrektion der kinetischen Energie und durch die vom Verfasser entwickelte Modifikation⁴ dieser Korrektion zu erweitern. Das wesentlichste Resultat, das man bei Hinzunahme der Weizsäckerschen Korrektion erhält, besteht darin, dass die Energie als Funktion des Radius' der Elementarkugel jetzt — im Gegensatz zu den Resultaten der früheren Berechnungen, die ohne der Weizsäckerschen Korrektion durchgeführt wurden — ein sehr ausgeprägtes Minimum aufweist.

2. Grundlagen des mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterten statistischen Modells

Wir sehen zunächst von der vom Verfasser eingeführten Modifikation ab, ziehen also nur die ursprüngliche Weizsäckersche kinetische Energiekorrektion in Betracht⁵ und gehen von dem mit dieser Korrektion erweiterten Energieausdruck des statistischen Atoms, mit der Ordnungszahl Z aus, der sich folgendermassen gestaltet

$$E = \kappa_k \int \psi^{10/3} dv + 4\kappa_i \int (\text{grad } \psi)^2 dv - e \int \left(V_k + \frac{1}{2} V_e \right) \psi^2 dv - \kappa_a \int \psi^8 dv; \quad (1)$$

hier bezeichnet $\psi^2 = \varrho$ die Elektronendichte, V_k das Potential des Kerns, V_e das Potential der Elektronenwolke und dv das Volumenelement. κ_k , κ_i und κ_a sind die folgenden Konstanten

$$\kappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0, \quad \kappa_i = \frac{1}{8} e^2 a_0, \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2; \quad (2)$$

³ Man vgl. z.B. P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. **36**, S. 215 u. 219, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

⁴ Man vgl. z. B. P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. **36**, S. 151 ff., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

⁵ Man vgl. z. B. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 110 ff., Springer, Wien, 1949.

bedeutet die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius. Die Potentiale V_k und V_e haben folgende Gestalt

$$V_k = \frac{Ze}{r}, \quad V_e = -e \int \frac{\psi^2(r) \psi^2(r')}{|r' - r|} dv', \quad (3)$$

wo r die Entfernung vom Kern und r' , bzw. r' Ortsvektoren bezeichnen. Die Integration in (1) sowie in (3) ist auf das ganze Atomvolumen auszudehnen.

Die Bedeutung der einzelnen Glieder in (1) ist die folgende: das erste Glied auf der rechten Seite ist die Fermische kinetische Energie der Elektronen, das zweite die Weizsäckersche Korrektion, das dritte die gesamte elektrostatische Energie der Elektronen und schliesslich das vierte die Austauschenergie der Elektronen.

Für die Elektronendichte $\varrho = \psi^2$ besteht die Bedingung, dass das auf allen ganzen Raum erstreckte Integral von ϱ mit der Gesamtzahl N der Elektronen gleich sei. Es muss also

$$\int \psi^2 e dv = Ne \quad (4)$$

sein.

Die Variation von E hinsichtlich ψ liefert bei festgehaltener Elektronenzahl N die zur Bestimmung der Elektronendichte dienende Grundgleichung des Atoms. Das Variationsprinzip lässt sich also folgendermassen formulieren

$$\delta(E + V_0 Ne) = 0, \quad (5)$$

wo V_0 einen Lagrangeschen Multiplikator bezeichnet. Hieraus folgt die Grundgleichung

$$4\kappa_i \Delta \psi - \frac{5}{3} \kappa_k \psi^{7/3} + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e \psi = 0, \quad (6)$$

wo

$$V = V_k + V_e \quad (7)$$

das gesamte elektrostatische Potential bedeutet.

Für V_0 gilt auch hier gerade so wie bei dem freien Atom die Beziehung

$$V_0 e = -\frac{\partial E}{\partial N}. \quad (8)$$

Es ist also $V_0 e$ auch hier das Gibbssche chemische Potential.

Wir beschränken uns im folgenden auf eine kugelsymmetrische Verteilung der Elektronen und somit auch des Potentials im Atom und denken uns die Atome als Kugeln vom Radius r_0 in einem Gitter gepackt. Weiterhin setzen wir im folgenden durchweg voraus, dass es sich um neutrale Atome handelt, dass also $N = Z$ sei.

Aus der Stetigkeitsforderung des Potentials und der elektrischen Feldstärke am Atomrand folgt dann, dass die folgende Gleichung bestehen muss:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0. \quad (9)$$

Diese Gleichung enthält die Aussage, dass das Atom nach aussen hin neutral ist, sie ist also mit der Normierungsbedingung (4) für $N = Z$ gleichbedeutend.

Das Potential selbst ist nur bis auf eine additive Konstante festgelegt. Da sich das komprimierte Atom immer im Inneren der Materie befindet, kann diese Konstante nur mit einer gewissen Willkür bestimmt werden. Wir wählen sie im folgenden so, dass das Potential ganz ähnlich wie beim freien Atom am Atomrand verschwinde, d. h. dass

$$V(r_0) = 0 \quad (10)$$

sei.

Weiterhin muss am Atomrand aus Symmetriegründen die Elektronendichte ϱ mit ihrer Ableitung stetig übergehen, d. h. es muss die weitere Gleichung

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0 \quad (11)$$

bestehen. Wenn man in dieser Gleichung $\varrho = \psi^2$ setzt, so ist zu sehen, dass die Bedingung (11) mit einem der folgenden drei Fälle äquivalent ist

$$a) \quad \psi'(r_0) = 0, \quad \psi(r_0) = \text{const.}, \quad (12)$$

$$b) \quad \psi(r_0) = 0, \quad \psi'(r_0) = \text{const.}, \quad (13)$$

$$c) \quad \psi(r_0) = 0, \quad \psi'(r_0) = 0, \quad (14)$$

wo wir zur Abkürzung die Bezeichnung $\frac{\partial \psi}{\partial r} = \psi'$ einführen.

Der Fall c entspricht dem freien Atom. Aus der Grundgleichung (6) ist nämlich mit Rücksicht auf (10) und (9) sofort zu sehen, dass in diesem Fall außer ψ und ihrer ersten Ableitung auch alle höheren Ableitungen bei $r = r_0$ verschwinden. Hieraus folgt, dass $r_0 = \infty$ sein muss; dies ist der Fall des freien Atoms.

Die Fälle (12) und (13) entsprechen dem komprimierten Atom und führen voneinander wesentlich verschiedenen Lösungen, auf die wir weiter unten sführlich zu sprechen kommen.

Sobald die Lösung ψ für einen bestimmten Grenzradius r_0 bekannt ist, kann die Energie an Hand des Ausdrückes (1) ohne weiteres berechnet werden. Außer der Energie ist noch der Druck am Atomrand von Interesse; für diesen wollen wir im folgenden einen Ausdruck herleiten.

3. Herleitung des Ausdrückes für den Druck am Atomrand im Falle der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion

Alle unsere folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Für den Druck P gilt dann

$$P = - \frac{dE}{dv} = - \frac{1}{4\pi r_0^2} \cdot \frac{dE}{dr_0}. \quad (15)$$

Unsere Aufgabe besteht also in der Berechnung von dE/dr_0 . Dies kann ganz ähnlich zum Thomas-Fermischen oder Thomas-Fermi-Diracschen Atom allgemein geschehen; der einzige Unterschied im Verhältnis zum letzten besteht in E im Weizsäckerschen Korrektionsglied.

Mit Rücksicht darauf, dass ψ voraussetzungsgemäß kugelsymmetrisch ist und die Integration auf die Kugel vom Radius r_0 auszudehnen ist, ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dr_0} &= 4\pi r_0^2 \left[\kappa_k \psi^{10/3} + 4\kappa_i \psi'^2 - \left(V_k + \frac{1}{2} V_e \right) e\psi^2 - \kappa_a \psi^{8/3} \right]_{r=r_0} + \\ &+ 4\pi \int_0^{r_0} r^2 \left\{ 2 \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \left[\frac{5}{3} \kappa_k \psi^{7/3} - \left(V_k + \frac{1}{2} V_e \right) e\psi - \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} \right] - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} e\psi^2 \frac{\partial V_e}{\partial r_0} + 8\kappa_i \psi' \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_0 \partial r} \right\} dr. \end{aligned} \quad (16)$$

Wir wollen zunächst $\partial V_e / \partial r$ umformen. Gerade so wie im Falle des Thomas-Fermischen oder Thomas-Fermi-Diracschen Atoms erhält man mit dem weiten Ausdruck (3)

$$\frac{\partial V_e}{\partial r_0} = -e \oint \frac{\psi^2(r')}{|r' - r|} df' - 2e \int \psi(r') \frac{\partial \psi(r')}{\partial r_0} \cdot \frac{1}{|r' - r|} dv', \quad (17)$$

wo man im ersten Glied auf der rechten Seite, das aus der Differentiation nach der Grenze folgt, die Integration auf die Kugelfläche $r' = r_0$ zu erstrecken hat. Durch Vertauschung der Integration ergibt sich

$$4\pi \int_0^{r_0} \psi^2 \frac{\partial V_e}{\partial r_0} r^2 dr = 4\pi r_0^2 V_e(r_0) \psi^2(r_0) + 4\pi \int_0^{r_0} 2\psi \frac{\partial \psi}{\partial r_0} V_e r^2 dr. \quad (1)$$

Nach Einsetzen dieses Ausdruckes in (16) folgt

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dr_0} &= 4\pi r_0^2 [\kappa_k \psi^{10/3} + 4\kappa_i \psi'^2 - Ve \psi^2 - \kappa_a \psi^{8/3}]_{r=r_0} + \\ &+ 4\pi \int_0^{r_0} r^2 \left[2 \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \left(\frac{5}{3} \kappa_k \psi^{7/3} - Ve \psi - \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} \right) + \right. \\ &\quad \left. + 8\kappa_i \psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_0 \partial r} \right] dr. \end{aligned} \quad (1)$$

Zur weiteren Vereinfachung des Ausdrückes für $\frac{dE}{dr_0}$ wollen wir das Integral über $4\pi r^2 \psi' \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_0 \partial r}$ in (19) umformen. Wenn man die Differentiation nach r und r_0 in $\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_0 \partial r}$ vertauscht und dann partiell integriert, so ergibt sich

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^{r_0} r^2 \psi' \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_0 \partial r} dr &= 4\pi \int_0^{r_0} r^2 \psi' \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right) dr = \\ &= 4\pi r_0^2 \left[\psi' \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right]_{r=r_0} - 4\pi \int_0^{r_0} (r^2 \psi'' + 2r \psi') \frac{\partial \psi}{\partial r_0} dr, \end{aligned} \quad (2)$$

wo ψ'' die zweite Ableitung von ψ nach r bezeichnet.

Mit Rücksicht darauf, dass ψ richtungsunabhängig ist, kann man

$$\psi'' + \frac{2}{r} \psi' = \Delta \psi \quad (2)$$

setzen und erhält somit aus (20)

$$4\pi \int_0^{r_0} r^2 \psi' \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_0 \partial r} dr = 4\pi r_0^2 \left[\psi' \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right]_{r=r_0} - 4\pi \int_0^{r_0} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \Delta \psi dr. \quad (2)$$

enn man diesen Ausdruck in (19) einsetzt und beachtet, dass ψ eine Lösung der Grundgleichung (6) ist, so folgt

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dr_0} &= 4\pi r_0^2 \left[\kappa_k \psi^{10/3} + 4\kappa_i \psi'^2 + 8\kappa_i \psi' \frac{\partial \psi}{\partial r_0} - V e \psi^2 - \kappa_a \psi^{8/3} \right]_{r=r_0} - \\ &- 4\pi V_0 e \int_0^{r_0} 2\psi \frac{\partial \psi}{\partial r_0} r^2 dr. \end{aligned} \quad (23)$$

as Integral in (23) lässt sich mit Hilfe der Nebenbedingung (4) berechnen, wenn es ist

$$\frac{\partial N}{\partial r_0} = 4\pi r_0^2 \psi^2(r_0) + 4\pi \int_0^{r_0} 2\psi \frac{\partial \psi}{\partial r_0} r^2 dr = 0. \quad (24)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung erhält man aus (23) und (15) für den Druck am Atomrand

$$P = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \cdot \frac{dE}{dr_0} = -\kappa_k \psi_0^{10/3} + \kappa_a \psi_0^{8/3} - V_0 e \psi_0^2 - 4\kappa_i \left[\psi'^2 + 2\psi' \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right]_{r=r_0}, \quad (25)$$

vo wir gemäss der Beziehung (10) $V(r_0) = 0$ setzen und zur Abkürzung für $\psi(r_0)$ die Bezeichnung ψ_0 einführen.

Mit Hilfe der Grundgleichung (6) lässt sich V_0 eliminieren und es ergibt sich dann für den Druck am Atomrand der Ausdruck

$$P = \frac{2}{3} \kappa_k \psi_0^{10/3} - \frac{1}{3} \kappa_a \psi_0^{8/3} - 4\kappa_i \left[\psi \Delta \psi + \psi'^2 + 2\psi' \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right]_{r=r_0}, \quad (26)$$

n dem nur ψ , weiterhin die erste und zweite Ableitung von ψ nach r , sowie die erste Ableitung von ψ nach r_0 am Rand des Atoms eingehen.

Die Weizsäckersche Korrektion äussert sich in diesen Ausdrücken formal in den Gliedern mit κ_i ; für $\kappa_i = 0$ gehen sie in den Thomas-Fermi-Dirac-schen und für $\kappa_i = 0$ und $\kappa_a = 0$ in den Thomas-Fermischen über. Die Weizsäckersche Korrektion bewirkt natürlich weiterhin auch eine Änderung von ψ_0 und V_0 .

Sowohl (25) wie (26) sind die vollständigen Ausdrücke für P , d. h. wir haben in diesen die Randbedingungen, nach welchen am Atomrand in einem

Fall ψ' und im anderen ψ verschwindet, noch nicht berücksichtigt. Wir wollen nun diese beiden Fälle gesondert in Betracht ziehen.

Wir befassen uns zunächst mit dem auf S. 324 mit (12) bezeichneten Fall bei welchem

$$\psi'(r_0) = 0 \quad \text{und} \quad \psi(r_0) = \psi_0 = \text{const.} \neq 0 \quad (27)$$

ist.

Man erhält dann aus (25) für den Druck

$$P = -\kappa_k \psi_0^{10/3} + \kappa_a \psi_0^{8/3} + \varepsilon_\mu \psi_0^2, \quad (28)$$

wo wir statt V_0 die maximale Energie eines Elektrons im Atom

$$\varepsilon_\mu = -eV_0 \quad (29)$$

eingeführt haben. Der Ausdruck (28) ist formal mit dem Ausdruck des Druckes für das Thomas-Fermi-Diracsche Atom identisch; er führt jedoch, wie wir sehen werden, zu einer vom Thomas-Fermi-Diracschen Atom gänzlich verschiedenen Abhängigkeit des Druckes von r_0 und zwar im wesentlichen wegen der vom Thomas-Fermi-Diracschen Atom gänzlich verschiedenen Abhängigkeit des Parameters V_0 von r_0 .

Aus (26) ergibt sich für den Druck ebenfalls im Fall (12)

$$P = \frac{2}{3} \kappa_k \psi_0^{10/3} - \frac{1}{3} \kappa_a \psi_0^{8/3} - 4\kappa_i \psi_0 \psi''(r_0). \quad (30)$$

In dem auf S. 362 mit (13) bezeichneten Fall ist

$$\psi(r_0) = \psi_0 = 0 \quad \text{und} \quad \psi'(r_0) = \text{const.} \neq 0. \quad (31)$$

Wie im Anhang X gezeigt wurde, gilt für den Fall, dass $\psi(r_0) = 0$ ist,

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right]_{r=r_0} = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=r_0} \equiv -\psi'(r_0). \quad (32)$$

Mit Rücksicht hierauf erhält man dann sowohl aus (25) wie aus (26) für den Druck den Ausdruck

$$P = 4\kappa_i [\psi'(r_0)]^2. \quad (33)$$

In diesem Fall ist also P immer positiv.

Das zusammengedrängte Atom mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion

In einigen früheren Arbeiten⁶ wurde vom Verfasser gezeigt, dass die (1) vorgenommene einfache Addition der Fermischen und Weizsäckerschen kinetischen Energie zu einem Fehler führt, indem ein Teil der kinetischen Energie — die sogenannte kinetische Selbstenergie — doppelt gezählt wird. Die Beseitigung dieses Fehlers führt zu einer weiteren Korrektion, mit der sich die Energie des Atoms folgendermassen gestaltet

$$\begin{aligned} E = & \frac{2}{3} \alpha_k \int \psi^{10/3} dv + \frac{1}{3} \alpha_k \int_{p_\mu \geq \frac{1}{2} p_e} \left(\psi^{10/3} - c_1 \psi^{8/3} \frac{1}{r} + c_2 \psi^2 \frac{1}{r^2} - c_3 \frac{1}{r^5} \right) dv + \\ & + 4\alpha_i \int (\text{grad } \psi)^2 dv - \int \left(V_k + \frac{1}{2} V_e \right) e \psi^2 dv - \alpha_a \int \psi^{8/3} dv, \end{aligned} \quad (34)$$

wo c_1 , c_2 und c_3 die folgenden Konstanten bezeichnen

$$c_1 = \frac{5}{4\pi} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3}, \quad c_2 = \frac{5}{12\pi^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3}, \quad c_3 = \frac{1}{576\pi^4} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3}; \quad (35)$$

Weiterhin ist

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \hbar \psi^{2/3} \quad (36)$$

Der Betrag des maximalen Impulses der Elektronen und

$$p_e = \frac{\hbar}{2\pi r}; \quad (37)$$

bedeutet die Plancksche Konstante. Die Beschränkung des Integrationsgebietes im zweiten Integral auf der rechten Seite in (34) durch die Bedingung

$$p_\mu \geq \frac{1}{2} p_e \quad (38)$$

bedeutet, dass man die Integration auf eine Kugelschale vom inneren Radius

⁶ P. GOMBÁS, Ann. d. Phys. [6] 18, 1, 1956; weiterhin P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. 36, S. 152, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

r_i und äusseren Radius r_a auszudehnen hat, wo r_i die kleinere und r_a die grössere der beiden reellen positiven Wurzeln der Gleichung

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} h \psi^{2/3} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi r} \quad (3)$$

ist. Sofern diese Gleichung im Gebiet $0 \leq r \leq r_0$ nur eine Wurzel besitzt, ist diese mit r_i zu identifizieren; der Radius r_a ist dann mit r_0 gleichzusetzen.

Aus dem Variationsprinzip (5) ergibt sich mit (34) für die korrigierte Grundgleichung statt (6)

$$4\kappa_i \Delta \psi - \frac{10}{9} \kappa_k \psi^{7/3} - g(\psi, r) + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e \psi = 0, \quad (4)$$

wo die Funktion $g(\psi, r)$, die aus dem zweiten Integral auf der rechten Seite in (34) resultiert, folgende Bedeutung hat:

$$\text{für } r_i \leq r \leq r_a \text{ ist } g(\psi, r) = \frac{5}{9} \kappa_k \left(\psi^{7/3} - \frac{4}{5} c_1 \psi^{5/3} \frac{1}{r} + \frac{3}{5} c_2 \psi \frac{1}{r^2} \right), \quad (4)$$

$$\text{für } 0 \leq r \leq r_i \text{ sowie für } r \geq r_a \text{ ist } g(\psi, r) \equiv 0. \quad (4)$$

Die Funktion $g(\psi, r)$ und ihre Ableitung nach r verschwinden bei den Grenzradien r_i und r_a und verhalten sich dort stetig.

Wenn man die Konstanten c_1 , c_2 und c_3 gleich Null setzt und die Beschränkung des Integrationsgebietes im zweiten Integral (34) aufhebt, d. h. $r_i = 0$ und $r_a = r_0$ setzt, so geht der korrigierte Energieausdruck (34) in den nicht korrigierten (1) und die korrigierte Grundgleichung (40) in die nicht korrigierte (6) über, wie dies auch sein soll.

Praktisch in allen Fällen, die von Interesse sind, besitzt die Gleichung (39) nur eine Wurzel, die man mit r_i gleichzusetzen hat; die Integration im zweiten Integral auf der rechten Seite in (34) ist dann auf eine Kugelschale auszudehnen, die innen durch die Kugelfläche vom Radius r_i und aussen durch die Grenzfläche des Atoms, d. h. durch die Kugelfläche mit dem Radius r_a begrenzt wird. Das Integrationsgebiet unterscheidet sich also dann im zweiten Integral auf der rechten Seite in (34) von denen der übrigen Integrale in (34) nur darin, dass im zweiten Integral die Kugel vom Radius r_i auszuschalten ist. Zur Orientierung sei erwähnt, dass dieser Radius sehr klein ist, für das Argon-Atom ergibt sich z. B. $r_i \approx 0,02 a_0$.

Bei der Herleitung des Ausdrückes für den Druck wollen wir uns auf den eben besprochenen Fall beschränken. Wir können dann bei der Berechnung von

E/dr_0 den Radius r_i praktisch von r_0 als unabhängig betrachten, denn in der unmittelbaren Umgebung des Kerns wird ψ und somit r_i durch eine Änderung von r_0 praktisch nicht beeinflusst. Hierdurch gestaltet sich die Berechnung des Druckes ganz analog zu der in § 3 und man erhält

$$P = -\frac{2}{3} \kappa_k \psi_0^{10/3} - \frac{1}{3} \kappa_k \left(\psi_0^{10/3} - c_1 \psi_0^{8/3} \frac{1}{r_0} + c_2 \psi_0^2 \frac{1}{r_0^2} - c_3 \frac{1}{r_0^5} \right) + \\ + \kappa_a \psi_0^{8/3} - V_0 e \psi_0^2 - 4 \kappa_i \left[\psi'^2 + 2 \psi' \frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right]_{r=r_0}. \quad (43)$$

Für $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ geht (43) in (25) über, wie dies auch sein soll. Durch Elimination von V_0 mit Hilfe der Grundgleichung (40) ergibt sich für den Druck ein zu (26) analoger Ausdruck. Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Ausdruck (43) gerade so wie (25) der vollständige Ausdruck des Druckes ist, d. h. wir haben in diesem die am Ende des § 2 angegebenen Randbedingungen noch nicht berücksichtigt.

Wenn wir dies nun tun und die beiden ersten auf S. 324 angegebenen Fälle besondert in Betracht ziehen, so ergibt sich im Fall (12), in welchem $\psi'(r_0) = 0$ und $\psi(r_0) = \psi_0 = \text{const.} \neq 0$ ist, für den Druck

$$P = -\frac{2}{3} \kappa_k \psi_0^{10/3} - \frac{1}{3} \kappa_k \left(\psi_0^{10/3} - c_1 \psi_0^{8/3} \frac{1}{r_0} + c_2 \psi_0^2 \frac{1}{r_0^2} - c_3 \frac{1}{r_0^5} \right) + \kappa_a \psi_0^{8/3} + \varepsilon_\mu \psi_0^2, \quad (44)$$

wo ε_μ wieder durch die Beziehung (29) definiert ist. In dem auf S. 324 mit (13) bezeichneten Fall, bei welchem $\psi(r_0) = \psi_0 = 0$ und $\psi'(r_0) = \text{const.} \neq 0$ ist, erhält man für den Druck

$$P = 4 \kappa_i [\psi'(r_0)]^2 + \frac{1}{3} \kappa_k c_3 \frac{1}{r_0^5}, \quad (45)$$

wo das zweite Glied auf der rechten Seite nur eine unbedeutende Korrektion gibt. Für $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ gehen die Ausdrücke (44) und (45) in die Ausdrücke (28), bzw. (33) über, wie dies auch sein soll.

5. Resultate

Wir haben für das Ar- und Fe-Atom ausführliche Berechnungen durchgeführt und zwar wurde für das Ar-Atom die Grundgleichung (6), d. h. die mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterte Gleichung mit den Randbedingungen (12) für die Grenzradien $r_0 = 0,5 a_0, 1 a_0, 1,5 a_0, 2 a_0$ und $3 a_0$ und die modifizierte Grundgleichung (40) mit den Randbedingungen

(12) für die Grenzradien $r_0 = 1 a_0$, $2 a_0$, $3 a_0$ und $4 a_0$, sowie mit den Randbedingungen (13) für die Grenzradien $r_0 = 3 a_0$ und $4 a_0$ numerisch gelöst; weiterhin wurde für das Fe-Atom die mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterte Gleichung (6) für $r_0 = 0,5 a_0$ und die modifizierte Grundgleichung (40) mit den Randbedingungen (12) für die Grenzradien $r_0 = 0,5 a_0$, $2 a_0$, $2,15 a_0$, $2,85 a_0$ und $3,5 a_0$ numerisch gelöst.

Die Lösungen sind tabellarisch im Anhang I, III, IV, VI und VIII zusammengestellt. Die Größen ψ_0 , ε_μ , bzw. $\psi(r_0)$ für die verschiedenen r_0 -Werte bzw. für die verschiedenen Massendichten n sind in den Tabellen 1, 2, 3, 4 und 6 angegeben. Die Lösungen für das freie Ar- und Fe-Atom [Randbedingung (14)] wurden ebenfalls festgestellt⁷ und sind im Anhang II, V, VII und IX zusammengestellt; die entsprechenden Parameterwerte sind in den Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6 angegeben.

Tabelle 1

ψ_0 , ε_μ , E , ΔE und P für verschiedene Werte von r_0 im Falle der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion mit der Randbedingung (12), bzw. (14) für das Ar-Atom. ψ_0 in $1/a_0^{3/2}$, ε_μ , E , sowie ΔE in e^2/a_0 , P in 10^{12} dyn/cm^2 , r_0 in a_0 - und n in g/cm^3 -Einheiten

r_0	0,5	1	1,5	2	3	∞
n	855,7	106,9 _s	31,69	13,37	3,961	0
ψ_0	5,064	1,495	0,68133	0,37340	0,14553	0
ε_μ	35,8659	5,5846	1,295	0,2029	— 0,257917	— 0,19533
E	— 218	—	— 375,6	— 375,3	— 374,2	— 373,9
ΔE	156	—	— 1,7	— 1,4	— 0,3	0
P	98800	1082	19,91	— 7,643	— 1,705	0

Tabelle 2

ψ_0 , ε_μ , E , ΔE und P für verschiedene Werte von r_0 im Falle der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion mit der Randbedingung (12), bzw. (14) für das Ar-Atom. ψ_0 in $1/a_0^{3/2}$, ε_μ , E , sowie ΔE in e^2/a_0 , P in 10^{12} dyn/cm^2 , r_0 in a_0 - und n in g/cm^3 -Einheiten

r_0	1	2	3	4	∞
n	106,9 _s	13,37	3,961	1,671	0
ψ_0	1,41	0,34050	0,12667	0,055750	0
ε_μ	4,1950	— 0,10100	— 0,37800	— 0,35233	— 0,25312
E	— 427	— 436,8	— 435,7	— 435,3	— 435,1
ΔE	8	— 1,7	— 0,6	— 0,2	0
P	602,7	— 11,60	— 1,637	— 0,2693	0

⁷ Die Lösungen für das freie Ar-Atom sind der früheren Arbeit P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung. 5, 483, 1956 entnommen und der Vollständigkeit halber auch hier angegeben. Die Lösung für das freie Fe-Atom wurde hier berechnet und zwar auf dieselbe Weise wie die für das freie Ar-Atom.

Tabelle 3

$\psi'(r_0)$, ε_μ , E , ΔE und P für verschiedene Werte von r_0 im Falle der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion mit der Randbedingung (13), bzw. (14) für das Ar-Atom. $\psi'(r_0)$ in $1/a_0^{3/2}$, ε_μ , E , sowie ΔE in e^2/a_0 , P in 10^{12} dyn/cm^2 , r_0 in a_0 - und n in g/cm^3 -Einheiten

	3	4	∞
r_0			
n	3,961	1,671	0
$\psi'(r_0)$	-0,14947	-0,047025	0
ε_μ	0,266	0,0925	-0,25312
E	-290	-321	-435,1
ΔE	145	114	0
P	3,291	0,3257	0

Tabelle 4

ψ' für verschiedene Werte von r_0 im Falle des Thomas-Fermi-Diracschen Modells mit der Randbedingung (12) für das Ar-Atom. P in 10^{12} dyn/cm^2 , r_0 in a_0 - und n in g/cm^3 -Einheiten

r_0	0,5	1	2	3	4	4,28
n	855,7	106,9 ₅	13,37	3,961	1,671	1,364
P	106500	1675	13,41	0,3911	0,007100	0

Tabelle 5

ψ_0 , ε_μ , E , ΔE und P für verschiedene Werte von r_0 im Falle der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion mit der Randbedingung (12), bzw. (14) für das Fe-Atom. ψ_0 in $1/a_0^{3/2}$, ε_μ , E , sowie ΔE in e^2/a_0 , P in 10^{12} dyn/cm^2 , r_0 in a_0 - und n in g/cm^3 -Einheiten

	0,5	∞
r_0		
n	1196, ₅	0
ψ_0	5,8990	0
ε_μ	44,567	-0,2026
E	-669	-911
ΔE	242	0
P	167800	0

Tabelle 6

ψ_0 , ε_μ , E , ΔE und P für verschiedene Werte von r_0 im Falle der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion mit der Randbedingung (12), bzw. (14) für das Fe-Atom. ψ_0 in $1/a_0^{3/2}$, ε_μ , E , sowie ΔE in e^2/a_0 , P in 10^{12} dyn/cm², r_0 in a_0 - und n in g/cm³-Einheiten

r_0	0,5	2,0	2,15	2,85	3,5	∞
n	1196,5	18,69 ₅	15,05	6,462	3,488	0
ψ_0	5,6930	0,37672	0,31786	0,15845	0,090526	0
ε_μ	38,497	-0,0178	-0,14415	-0,36432	-0,379	-0,2593
E	-893	-1095,6	-1095,3	-1094,3	-1093,9	-1093,6
ΔE	201	-2,0	-1,7	-0,7	-0,3	0
P	133300	-13,51	-10,36	-2,659	-0,7916	0

Tabelle 7

P für verschiedene Werte von r_0 im Falle des Thomas-Fermi-Diracschen Modells mit der Randbedingung (12) für das Fe-Atom. P in 10^{12} dyn/cm², r_0 in a_0 - und n in g/cm³-Einheiten

r_0	0,5	2,0	2,85	3,5	4,42
n	1196,5	18,69 ₅	6,462	3,488	6,732
P	183100	19,57	0,9163	0,1050	0

Mit Hilfe von ψ_0 , r_0 und ε_μ , bzw. von $\psi'(r_0)$ können wir den Druck P für die in den Tabellen angegebenen r_0 -Werte für den Fall der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion aus (28), bzw. (33) und für den Fall der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion aus (44), bzw. (45) berechnen. Die Resultate sind ebenfalls in den Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6 zusammengestellt.

Zum Vergleich haben wir den Druck für das Ar- und Fe-Atom auch in der Thomas-Fermi-Diracschen Näherung, d. h. ohne der Weizsäckerschen Korrektion berechnet. Hierzu hatten wir die Thomas-Fermi-Diracsche Gleichung für die in Frage stehenden r_0 -Werte zu lösen; mit den Lösungen kann man dann den Druck aus (30) durch Nullsetzen von χ_i einfach berechnen. Die Lösungen haben wir ausführlich nicht angegeben; wir haben nur die Endresultate in den Tabellen 4 und 7 zusammengestellt. Die letzten Kolonnen dieser beiden Tabellen entsprechen dem freien Ar-, bzw. Fe-Atom mit einem endlichen Grenzradius, der für das Ar-Atom $r_0 = 4,29 a_0$ und für das Fe-Atom $r_0 = 4,42 a_0$ beträgt.

Ausser dem Druck ist noch die Energie E des komprimierten Atoms von Interesse. Diese kann man jedoch mit unseren im Anhang tabellierten Lösungen $y(r) = r \psi(r)$ nur ziemlich ungenau und zwar mit einer für unsere Zwecke nicht ausreichenden Genauigkeit von cca. 1–2% berechnen. Die Ursache dessen ist darin zu suchen, dass unsere Lösungen $y(r) = r \psi(r)$ in den Gebieten

unmittelbarer Kernnähe, die zur Energie den ausschlaggebenden Anteil erfern, nicht genügend genau sind. Die Lösungen wurden nämlich so festgestellt, dass wir mit der numerischen Integration der Grundgleichungen beim Grenzradius r_0 begonnen haben und von dort nach innen bis zu dem Punkt $= 0, y = 0$ fortgeschritten sind. Da diese Gebiete vom Anfangspunkt der Integration am weitesten entfernt sind, büsst man gerade bei diesen Gebieten in Genauigkeit am meisten ein. Uns kam es jedoch in erster Linie auf die Bestimmung des Druckes an, das gerade mit unseren Lösungen sehr genau geschehen kann. Mit Hilfe des Druckverlaufes lässt sich dann auch der Verlauf der Energie mit genügender Genauigkeit feststellen. Aus (15) ergibt sich ähnlich

$$dE = -4\pi Pr_0^2 dr_0, \quad (46)$$

voraus durch Integration

$$E(r_0) = E(\infty) + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} Pr_0^2 dr_0 \quad (47)$$

folgt. Wenn man nun die Energie des freien Atoms mit hinreichender Genauigkeit kennt, so kann man hieraus mit Hilfe von $P(r_0)$ den Wert der Energie für beliebige r_0 -Werte feststellen. Mit Ausnahme sehr kleiner r_0 -Werte haben wir E mit Hilfe von (47) berechnet; für sehr kleine r_0 -Werte wurde E aus (1), bzw. (34) direkt bestimmt. Die Werte von E , sowie die Werte der zufolge der Kompression entstehenden Energieänderung

$$\Delta E = E(r_0) - E(\infty) \quad (48)$$

finden in den Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6 ebenfalls angegeben.⁸

6. Diskussion

Wie aus den Tabellen zu sehen ist, entsteht im Falle der Randbedingung (12) durch die Weizsäckersche, bzw. durch die modifizierte Weizsäckersche Korrektion im Verhältnis zum Thomas-Fermischen oder Thomas-Fermi-Diracschen Atom ein wesentlicher Unterschied. Während nämlich bei den

⁸ Die hier angegebenen Energiewerte der freien Atome sind von denen in der Arbeit P. GOMBÁS, Ann. d. Phys. [6] 18, 1, 1956 angegebenen Energien verschieden, da hier die Fermi-Amaldi'sche Korrektion, sowie einige weitere Korrekturen, vernachlässigt wurden. Diese Korrekturen wurden hier vernachlässigt, da uns hier in erster Linie der Energieverlauf und nicht so sehr der absolute Betrag der Energie interessiert und diese Korrekturen am Energieverlauf, d. h. an der relativen Lage der verschiedenen $E(r_0)$ -Werte praktisch nichts ändern.

letztgenannten beiden Modellen durch zunehmende Kompression, d. h. für sukzessive kleiner werdende r_0 -Werte die Energie und auch der Druck monoton ansteigen, ergibt sich bei den korrigierten Modellen für die Energie und den Druck folgender Verlauf: wenn man vom freien Atom ausgeht und in Richtung kleinerer r_0 -Werte fortschreitet, so fällt zunächst die Energie, erreicht ein Minimum und steigt nach Durchlaufen des Minimums sehr steil an; dementsprechend ergeben sich für den Druck — wenn man wieder vom freien Atom ausgeht — mit abnehmenden r_0 -Werten zunächst negative Werte, beim Energeminimum verschwindet der Druck, von dort an wird der Druck positiv und steigt sehr steil an.

Dieses Energeminimum mit verschwindendem Druck entspricht der stabilen Gleichgewichtslage. Die Existenz dieses Energeminimums scheint darauf hinzuweisen, dass die mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterten statistischen Atome — im Gegensatz zu den ursprünglichen Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diracschen statistischen Atomen — eine Bindung eingehen. Mit diesem Schluss muss man jedoch vorsichtig sein. Wenn man sich auf einen rein statistischen Standpunkt stellt, d. h. wenn man die Grundgleichungen (6), bzw. (40) als reine statistische Gleichungen betrachtet, so ist dagegen allerdings nichts einzuwenden. Es fragt sich jedoch, inwiefern diese reine statistische Betrachtungsweise bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektion noch gerechtfertigt ist. In einer frühreren Arbeit⁹ des Verfassers wurde auf die weitgehende Analogie zwischen den statistischen Grundgleichungen (6), bzw. (40) einerseits und der Schrödingerschen Gleichung andererseits hingewiesen, die durch das Weizsäckersche Korrektionsglied bewirkt wird. Diese Analogie tritt sofort zu Tage, wenn man z. B. die Gleichung (40) folgendermassen schreibt

$$4\kappa_i \Delta \psi + (\varepsilon + \Phi_e) \psi = 0, \quad (49)$$

wo wir die Bezeichnungen

$$\varepsilon = -V_0 e \text{ und } \Phi = V - \frac{10\kappa_k}{9e} \psi^{4/3} - \frac{1}{\psi e} g(\psi, r) + \frac{4\kappa_a}{3e} \psi^{2/3} \quad (50)$$

einführten. Die Gleichung (49) hat die Form einer Schrödinger-Gleichung in welcher ε den Energieparameter und ψ die Wellenfunktion bezeichnet. Φ ist ein modifiziertes Potential, das ausser dem elektrostatischen Potential und dem Austauschpotential noch ein Abstossungspotential enthält, das der Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Quantenzustände des Atoms Rechnung trägt.⁹ Wenn wir nun auf Grund dieser Analogie ψ als Eigenfunktion betrachten, so ist (49) die Schrödinger-Gleichung de-

⁹ P. GOMBÁS, Ann. d. Phys. [6] 18, 1, 1956; weiterhin P. GOMBÁS, Handb. d. Phys. 36, S. 174 f., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.

lektrons mit der höchsten Energie im Atom und es ergeben sich für dieses Elektron die Grundzüge des aus der Quantenmechanik des festen Körpers gut erkannten Energiebandspektrums; es entspricht dann offenbar die Randbedingung (12) dem unteren und (13) dem oberen Bandrand des tiefsten Energiebandes für das in Frage stehende Elektron. Wenn man diese Aufspaltung des höchsten besetzten Energieniveaus akzeptiert, so wird man eine ähnliche Aufspaltung wohl auch für die tieferen besetzten Energieniveaus voraussetzen müssen, die zu berechnen wahrscheinlich über den Rahmen des Modells hinausgeht. Wie dies jedoch auch sein mag, eines ist sicher, nämlich dass man sich bei der Berechnung der Gesamtenergie E des Atoms einesfalls auf die unteren Bandränder beschränken darf — wie dies beim Elektron im höchstmöglichen Energieniveau durch die Randbedingung (12) geschieht — sondern man müsste für jedes Energieband die mittlere Energie der besetzten Zustände des Bandes ermitteln und diese summieren. Wie sich in diesem Fall der Energie- und Druckverlauf gestaltet, ist nicht vorauszusehen.

Auf welchen der beiden Standpunkte man sich auch immer stellen mag, eines scheint uns sicher nämlich, dass man die auf Grund des Thomas-Fermischen, bzw. Thomas-Fermi-Diracschen Modells durchgeföhrten Berechnungen der Druck—Volumen, bzw. Druck—Dichte Beziehungen der Elemente nicht nur für mittlere sondern auch für sehr hohe Drucke einer Revision zu unterziehen hat.

Abschliessend sei noch auf einen wesentlichen Unterschied zwischen den hier behandelten mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterten freien statistischen Atomen einerseits und den Thomas-Fermischen, bzw. Thomas-Fermi-Diracschen freien Atomen anderseits hingewiesen. Bei den letzteren fordert man für die stabilen freien Atome, dass die Energie als Funktion des Atomradius' r_0 ein Minimum aufweise und bestimmt den Grenzradius des freien Atoms gerade aus dieser Minimumsforderung, woraus sich im Rahmen des Thomas-Fermi-Diracschen Modells freie Atome mit einem endlichen Grenzradius und einer endlichen Randdichte des Elektronengases ergeben. Wie aus dem Vorangehenden zu sehen ist, ergibt sich auch im Rahmen des mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Modells ein Atom, dessen Energie bei einem endlichen r_0 -Wert ein Minimum aufweist und das eine endliche Randdichte besitzt. Dieses Atom hat jedoch nur als elementarer Baustein der zusammenhängenden Materie Existenzberechtigung, d. h. es kommt ihm nur dann eine physikalische Realität zu, wenn es als Baustein eines Gitters von hoher Symmetrie betrachtet wird, bei welchem sich die Elektronendichte am Atomrand kontinuierlich an die der Nachbar-Atome anschliesst. Dieses Atom kann jedoch keinesfalls als *freies Atom* interpretiert werden, da bei diesem ausserhalb des Atoms die Elektronendichte gleich Null wäre, und es entstünde somit am Atomrand im Dichteverlauf des Elektronengases eine Unstetigkeit, die zu einem Unendlichwerden der im Energieausdruck einge-

henden Weizsäckerschen kinetischen Energiedichte $4 \alpha_i (\text{grad } \psi)^2$ führen würde. Bei Hinzunahme der Weizsäckerschen Korrektion, kann man also die Definition des freien Atoms durch die Minimumsforderung der Energie mit uneingeschränkter Randdichte — die für das freie Thomas-Fermi-Diracatom eine endliche Randdichte zulässt — nicht mehr aufrechterhalten und man muss außer der Minimumsforderung die zusätzliche Bedingung stellen, dass die Randdichte, d. h. ψ_0 verschwindet; dies führt dann dazu, dass der Grenzradius des mit der Weizsäckerschen Korrektion erweiterten statistischen Atoms unendlich wird. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass eine endliche Randdichte bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektion nur für nicht-freie Atome zustande kommen kann, bei welchen die Elektronendichte am Atomrand keine Unstetigkeit aufweist, sondern kontinuierlich in die Dichte der Nachbar-Atome übergeht in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten wellenmechanischer Atome. Dies zeigt wieder, dass mit der Weizsäckerschen Korrektion wesentliche wellenmechanische Merkmale in das statistische Modell eingebaut werden.

ANHANG

I. Lösungen der mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (6) für das Ar-Atom mit der Randbedingung (12)

Lösung der Grundgleichung (6) für $Z = 18$ und $r_0 = 0,5 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0^{-1} , y in $1/a_0^{1/2}$ und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,225	1,571	31,03
0,0125	0,3099	1,206	0,250	1,634	33,53
0,0250	0,5629	3,982	0,275	1,698	36,24
0,0375	0,7467	7,007	0,300	1,766	39,21
0,0500	0,8849	9,839	0,325	1,839	42,52
0,0625	0,9921	12,37	0,350	1,918	46,21
0,0750	1,078	14,60	0,375	2,002	50,36
0,0875	1,148	16,57	0,400	2,093	55,04
0,1000	1,207	18,32	0,425	2,191	60,32
0,1125	1,258	19,89	0,450	2,296	66,27
0,1250	1,303	21,33	0,475	2,410	72,99
0,1375	1,343	22,66	0,500	2,532	80,56
0,1500	1,380	23,93			
0,1625	1,414	25,14			
0,1750	1,447	26,33			
0,1875	1,479	27,49			
0,2000	1,510	28,66			

Lösung der Grundgleichung (6) für $Z = 18$ und $r_0 = 1 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,300	1,197	18,01
0,0125	0,3311	1,378	0,325	1,192	17,86
0,0250	0,5586	3,922	0,350	1,187	17,71
0,0375	0,7195	6,505	0,375	1,182	17,55
0,0500	0,8368	8,800	0,400	1,177	17,40
0,0625	0,9244	10,74			
0,0750	0,9909	12,34	0,45	1,169	17,18
0,0875	1,042	13,64	0,50	1,165	17,07
0,1000	1,082	14,70	0,55	1,167	17,11
0,1125	1,112	15,55	0,60	1,174	17,31
0,1250	1,136	16,23	0,65	1,187	17,71
0,1375	1,155	16,83	0,70	1,207	18,32
0,1500	1,170	17,19	0,75	1,235	19,16
			0,80	1,270	20,26
0,175	1,189	17,76	0,85	1,313	21,67
0,200	1,199	18,07	0,90	1,365	23,40
0,225	1,203	18,20	0,95	1,425	25,52
0,250	1,204	18,20	1,00	1,495	28,09
0,275	1,201	18,13			

Lösung der Grundgleichung (6) für $Z = 18$ und $r_0 = 1,5 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,45	1,067	14,30
0,0125	0,3240 ₅	1,320	0,50	1,038	13,53
0,0250	0,5650	4,012	0,55	1,010	12,81
0,0375	0,7287	6,673	0,60	0,9837	12,16
0,0500	0,8425	8,920	0,65	0,9599	11,58
0,0625	0,9270	10,80	0,70	0,9386	11,07
0,0750	0,9909	12,34	0,75	0,9199	10,63
0,0875	1,039 ₅	13,58	0,80	0,9040	10,27
0,1000	1,077	14,57	0,85	0,8910	9,977
0,1125	1,106	15,36	0,90	0,8810 ₅	9,755
0,1250	1,127 ₅	15,98	0,95	0,8741	9,602
0,1375	1,144	16,45	1,00	0,8704	9,520
0,1500	1,156	16,80			
			1,1	0,8726	9,568
0,175	1,171	17,24	1,2	0,8881	9,912
0,200	1,177	17,41	1,3	0,9177	10,58
0,225	1,176	17,38	1,4	0,9621	11,63
0,250	1,171	17,22	1,5	1,022	13,13
0,275	1,162	16,97			
0,300	1,151	16,65			
0,325	1,139	16,29			
0,350	1,125	15,91			
0,375	1,111	15,51			
0,400	1,096	15,10			

Lösung der Grundgleichung (6) für $Z = 18$ und $r_0 = 2a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$, D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,45	1,058	14,07
0,0125	0,3158	1,253	0,50	1,025	13,19
0,0250	0,5461	3,747	0,55	0,9917	12,36
0,0375	0,7093	6,321	0,60	0,9597	11,57
0,0500	0,8281 ₅	8,618	0,65	0,9289	10,84
0,0625	0,9166	10,56	0,70	0,8995	10,17
0,0750	0,9834	12,15	0,75	0,8716	9,547
0,0875	1,034	13,45	0,80	0,8454	8,980
0,1000	1,074	14,48	0,85	0,8208	8,466
0,1125	1,104	15,30	0,90	0,7979	8,001
0,1250	1,127	15,95	0,95	0,7768	7,583
0,1375	1,144	16,44	1,00	0,7574	7,209
0,1500	1,157	16,82			
0,175	1,172 ₅	17,28	1,1	0,7239	6,585
0,200	1,178	17,45	1,2	0,6974	6,111
0,225	1,177	17,42	1,3	0,6779	5,775
0,250	1,172	17,25	1,4	0,6655	5,566
0,275	1,162	16,98	1,5	0,6603	5,479
0,300	1,151	16,64	1,6	0,6623	5,513
0,325	1,137	16,26	1,7	0,6718	5,671
0,350	1,123	15,84	1,8	0,6888	5,962
0,375	1,107	15,41	1,9	0,7137	6,401
0,400	1,091	14,96	2,0	0,7468	7,008

Lösung der Grundgleichung (6) für $Z = 18$ und $r_0 = 3 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,65	0,9244	10,74
0,0125	0,2785	0,9744	0,70	0,8932	10,03
0,0250	0,5104	3,274	0,75	0,8632	9,363
0,0375	0,6868	5,927	0,80	0,8342	8,745
0,0500	0,8089	8,222	0,85	0,8064 ₅	8,173
0,0625	0,9003	10,18	0,90	0,7798	7,642
0,0750	0,9696	11,81	0,95	0,7543	7,150
0,0875	1,023	13,14	1,00	0,7299	6,695
0,1000	1,064	14,22			
0,1125	1,095	15,07	1,1	0,6843 ₅	5,885
0,1250	1,119	15,74	1,2	0,6428 ₅	5,193
0,1375	1,138	16,26	1,3	0,6052	4,603
0,1500	1,151	16,66	1,4	0,5712	4,100
			1,5	0,5406	3,673
0,175	1,168	17,15	1,6	0,5133	3,311
0,200	1,175	17,35	1,7	0,4892	3,008
0,225	1,175	17,34	1,8	0,4682	2,754
0,250	1,170	17,19	1,9	0,4501	2,545
0,275	1,161	16,93	2,0	0,4349	2,376
0,300	1,149	16,60	2,1	0,4225	2,243
0,325	1,136	16,23	2,2	0,4129	2,143
0,350	1,122	15,81	2,3	0,4061	2,073
0,375	1,106	15,38	2,4	0,4021	2,031
0,400	1,090	14,94	2,5	0,4008	2,018
			2,6	0,4022	2,033
0,45	1,057	14,04	2,7	0,4065	2,076
0,50	1,023	13,16	2,8	0,4136	2,149
0,55	0,9896	12,31	2,9	0,4236	2,255
0,60	0,9566	11,50	3,0	0,4366	2,395

II. Lösung der mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterte Grundgleichung (6) für das Ar-Atom mit der Randbedingung (14)

$r_0 = \infty$
 Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0^{-1} , y in $1/a_0^{1/2}$,
 D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D	r	y	D
0	0	0.	0,172	1,170	17,20	2,492	0,3182	1,272
0,001	0,0394	0,0195	0,188	1,175	17,35	2,620	0,2975	1,112
0,002	0,0709	0,0631	0,204	1,177	17,40	2,748	0,2782	0,9724
0,003	0,1012	0,1287	0,220	1,176	17,38	2,876	0,2602	0,8505
0,004	0,1305	0,2138	0,236	1,173	17,30	3,004	0,2433	0,7487
0,005	0,1587	0,3163	0,252	1,169	17,17	3,132	0,2274	0,6501
0,006	0,1859	0,4342	0,268	1,163	17,01	3,388	0,1987	0,4961
0,007	0,2122	0,5658	0,284	1,157	16,81	3,644	0,1734	0,3777
0,008	0,2376	0,7095	0,316	1,141	16,35	3,900	0,1511	0,2867
0,009	0,2622	0,8640	0,348	1,122	15,83	4,156	0,1314	0,2170
0,010	0,2860	1,028	0,380	1,103	15,28	4,412	0,1141	0,1637
0,012	0,3313	1,380	0,412	1,082	14,72	4,668	0,09898	0,1231
0,014	0,3739	1,756	0,444	1,061	14,15	4,924	0,08570	0,0923
0,016	0,4138	2,152	0,476	1,040	13,58	5,180	0,07410	0,0690
0,018	0,4514	2,561	0,508	1,018	13,03	5,436	0,06397	0,0514
0,020	0,4869	2,979	0,572	0,9763	11,98	5,692	0,05516	0,0382
0,024	0,5518	3,826	0,636	0,9354	11,00	5,948	0,04751	0,0283
0,028	0,6098	4,673	0,700	0,8962	10,09	6,204	0,04087	0,02099
0,032	0,6618	5,504	0,764	0,8588	9,269	6,460	0,03513	0,01550
0,036	0,7086	6,310	0,828	0,8233	8,518	6,716	0,03016	0,01143
0,040	0,7508	7,083	0,892	0,7897	7,836	6,972	0,02588	0,00841
0,044	0,7889	7,822	0,956	0,7578	7,216	7,228	0,02218	0,00618
0,048	0,8236	8,523	1,020	0,7275	6,651	7,484	0,01901	0,00454
0,052	0,8550	9,186	1,084	0,6989	6,138	7,740	0,01627	0,00333
0,056	0,8836	9,812	1,148	0,6717	5,670	7,996	0,01393	0,00244
0,060	0,9097	10,40	1,212	0,6460	5,243	8,252	0,01191	0,00178
0,068	0,9554	11,47	1,340	0,5983	4,498	8,508	0,01018	0,00130
0,076	0,9937	12,41	1,468	0,5552	3,873	8,764	0,00870	0,00095
0,084	1,026	13,23	1,596	0,5160	3,346	9,020	0,00744	0,00069
0,092	1,053	13,94	1,724	0,4803	2,899	9,276	0,00635	0,00050
0,100	1,076	14,55	1,852	0,4476	2,517	9,532	0,00542	0,00037
0,108	1,095	15,08	1,980	0,4175	2,190	9,788	0,00463	0,00026
0,124	1,126	15,92	2,108	0,3898	1,909	10,044	0,00395	0,00019
0,140	1,147	16,52	2,236	0,3641	1,666			
0,156	1,161	16,93	2,364	0,3403	1,455			

II. Lösungen der mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (40) für das Ar-Atom mit der Randbedingung (12)

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 18$ und $r_0 = 1 a_0$
 ie Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ und
 D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D
0	0	0
0,0125	0,4564	2,618
0,0250	0,7137	6,401
0,0375	0,8847	9,836
0,0500	1,003	12,63
0,0625	1,086	14,81
0,0750	1,145	16,49
0,0875	1,189	17,75
0,1000	1,220	18,70
0,1125	1,242	19,39
0,1250	1,258	19,89
0,1375	1,269	20,23
0,1500	1,276	20,45
0,175	1,281	20,62
0,200	1,278	20,54
0,225	1,271	20,31
0,250	1,261	19,98
0,275	1,249	19,60
0,300	1,236	19,20
0,325	1,223	18,80
0,350	1,210	18,40
0,375	1,198	18,03
0,400	1,186	17,69
0,45	1,167	17,11
0,50	1,152	16,68
0,55	1,144	16,44
0,60	1,142	16,38
0,65	1,147	16,52
0,70	1,159	16,88
0,75	1,179	17,47
0,80	1,207	18,31
0,85	1,244	19,44
0,90	1,290	20,90
0,95	1,345	22,73
1,00	1,410	24,98

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 18$ und $r_0 = 2a_0$

Die Funktion $y(r) = r\varphi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$, D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,45	1,083	14,73
0,0125	0,2888	1,048	0,50	1,042	13,64
0,0250	0,5729	4,124	0,55	1,002	12,62
0,0375	0,7701	7,453	0,60	0,9642	11,68
0,0500	0,9128	10,47	0,65	0,9282	10,83
0,0625	1,014	12,92	0,70	0,8941	10,05
0,0750	1,089	14,90	0,75	0,8621	9,339
0,0875	1,143	16,42	0,80	0,8320	8,699
0,1000	1,183	17,59	0,85	0,8039 ₅	8,122
0,1125	1,212	18,46	0,90	0,7779	7,604
0,1250	1,233	19,11	0,95	0,7537	7,139
0,1375	1,247	19,55	1,00	0,7315	6,725
0,1500	1,257	19,85			
0,175	1,265	20,11	1,1	0,6928	6,032
0,200	1,263	20,04	1,2	0,6616	5,500
0,225	1,254	19,76	1,3	0,6377 ₅	5,111
0,250	1,241	19,34	1,4	0,6213	4,850
0,275	1,224 ₅	18,84	1,5	0,6121 ₅	4,709
0,300	1,206	18,28	1,6	0,6104	4,683
0,325	1,187	17,70	1,7	0,6162 ₅	4,772
0,350	1,166	17,10	1,8	0,6298	4,984
0,375	1,146	16,49	1,9	0,6513	5,330
0,400	1,125	15,90	2,0	0,6810	5,828

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 18$ und $r_0 = 3a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi r^2 y^2$; r in a_0 -, y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	1,30	0,5754	4,164
0,0125	0,4426	2,462	1,35	0,5569	3,898
0,0250	0,6994	6,147	1,40	0,5394	3,656
0,0375	0,8699	9,509	1,45	0,5227	3,434
0,0500	0,9907	12,33	1,50	0,5070	3,230
0,0625	1,074	14,51	1,55	0,4921	3,043
0,0750	1,135	16,20	1,60	0,4780	2,872
			1,65	0,4648	2,715
0,100	1,210	18,39	1,70	0,4524	2,572
0,125	1,247	19,53	1,75	0,4407	2,441
0,150	1,265	20,10	1,80	0,4299	2,322
0,175	1,268	20,20	1,85	0,4197	2,214
0,200	1,263	20,04	1,90	0,4103	2,116
			1,95	0,4017	2,028
0,25	1,238	19,25	2,00	0,3937	1,948
0,30	1,202	18,15	2,05	0,3865	1,877
0,35	1,162	16,96	2,10	0,3800	1,815
0,40	1,120	15,76	2,15	0,3742	1,759
0,45	1,078	14,60	2,20	0,3690 ₅	1,712
0,50	1,037	13,51	2,25	0,3646	1,671
0,55	0,9971	12,49	2,30	0,3608	1,636
0,60	0,9588	11,55	2,35	0,3577	1,608
0,65	0,9221 ₅	10,69	2,40	0,3553	*1,587
0,70	0,8871	9,889	2,45	0,3536	1,571
0,75	0,8536 ₅	9,157	2,50	0,3525	1,562
0,80	0,8217 ₅	8,486	2,55	0,3521	1,558
0,85	0,7913 ₅	7,869	2,60	0,3524 ₅	1,561
0,90	0,7624	7,304	2,65	0,3534	1,570
0,95	0,7348	6,785	2,70	0,3551	1,585
1,00	0,7085	6,308	2,75	0,3575	1,606
1,05	0,6835	5,871	2,80	0,3605 ₅	1,634
1,10	0,6597	5,469	2,85	0,3643	1,668
1,15	0,6370	5,099	2,90	0,3688	1,710
1,20	0,6154	4,760	2,95	0,3740 ₅	1,758
1,25	0,5949	4,448	3,00	0,3800	1,815

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 18$ und $r_0 = 4a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$, D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	1,1	0,6647	5,552
0,0125	0,4187	2,203	1,2	0,6199 ₅	4,830
0,0250	0,6800	5,811	1,3	0,5789	4,212
0,0375	0,8550	9,186	1,4	0,5412	3,681
0,0500	0,9791	12,05	1,5	0,5066	3,225
0,0625	1,065	14,26	1,6	0,4746	2,831
0,0750	1,128 ₅	16,00	1,7	0,4452	2,491
			1,8	0,4181	2,196
0,100	1,206	18,29	1,9	0,3931	1,942
0,125	1,245	19,48	2,0	0,3701	1,721
0,150	1,263 ₅	20,06	2,1	0,3490	1,531
0,175	1,268	20,19	2,2	0,3296 ₅	1,366
0,200	1,263	20,05	2,3	0,3120	1,223
			2,4	0,2960	1,101
0,25	1,238 ₅	19,28	2,5	0,2814 ₅	0,9954
0,30	1,203	18,19	2,6	0,2684	0,9055
0,35	1,163	17,01	2,7	0,2568	0,8289
0,40	1,122	15,81	2,8	0,2466	0,7642
0,45	1,080	14,66	2,9	0,2377	0,7102
0,50	1,039 ₅	13,58	3,0	0,2302	0,6657
0,55	1,000	12,57	3,1	0,2239	0,6298
0,60	0,9621	11,63	3,2	0,2188	0,6018
0,65	0,9258	10,77	3,3	0,2150 ₅	0,5812
0,70	0,8910 ₅	9,977	3,4	0,2125	0,5674
0,75	0,8579	9,249	3,5	0,2111 ₅	0,5603
0,80	0,8262 ₅	8,579	3,6	0,2110	0,5596
0,85	0,7961	7,964	3,7	0,2121	0,5655
0,90	0,7673	7,399	3,8	0,2145	0,5781
0,95	0,7398	6,878	3,9	0,2181	0,5977
1,00	0,7136	6,400	4,0	0,2230	0,6249

V. Lösungen der mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (40) für das Ar-Atom mit der Randbedingung (13)

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 18$ und $r_0 = 3a_0$

die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi r^2 y^2$; r in a_0 -, y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,65	0,9414	11,14
0,0125	0,3723 ₅	1,742	0,70	0,9096	10,40
0,0250	0,6359 ₅	5,082	0,75	0,8794	9,719
0,0375	0,8176	8,400	0,80	0,8510	9,100
0,0500	0,9455	11,23			
0,0625	1,037	13,52			
0,0750	1,104	15,31	0,9	0,7985	8,012
0,0875	1,153	16,69	1,0	0,7514	7,095
0,1000	1,188	17,74	1,1	0,7087	6,312
0,1125	1,214	18,52	1,2	0,6697	5,637
0,1250	1,232	19,08	1,3	0,6336	5,045
0,1375	1,245	19,47	1,4	0,5996	4,517
0,1500	1,253	19,73	1,5	0,5670	4,040
			1,6	0,5352	3,600
0,175	1,259	19,93	1,7	0,5037	3,188
0,200	1,257	19,85	1,8	0,4720	2,799
0,225	1,248	19,57	1,9	0,4396	2,428
0,250	1,235	19,17	2,0	0,4062	2,074
0,275	1,219	18,69	2,1	0,3716	1,735
0,300	1,202	18,16	2,2	0,3355	1,415
0,325	1,184	17,60	2,3	0,2980	1,116
0,350	1,164	17,04	2,4	0,2588	0,8418
0,375	1,145	16,47	2,5	0,2182	0,5984
0,400	1,125	15,90	2,6	0,1763	0,3906
			2,7	0,1332	0,2231
0,45	1,086	14,81	2,8	0,08932	0,1000
0,50	1,047	13,78	2,9	0,04480	0,0253
0,55	1,010	12,83	3,0	0,00000	0,0000
0,60	0,9750	11,94			

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 18$ und $r_0 = 4a_0$
**Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0$,
und D in $1/a_0$ -Einheiten**

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,9	0,7788	7,623
0,0125	0,3697	1,718	1,0	0,7279 ₅	6,659
0,0250	0,6388	5,129	1,1	0,6818	5,842
0,0375	0,8235	8,523	1,2	0,6399	5,145
0,0500	0,9530	11,41	1,3	0,6015	4,547
0,0625	1,045	13,73	1,4	0,5662	4,029
0,0750	1,112	15,54	1,5	0,5336	3,578
0,0875	1,161	16,93	1,6	0,5033	3,183
0,1000	1,196	17,97	1,7	0,4749 ₅	2,835
0,1125	1,221	18,74	1,8	0,4482	2,525
0,1250	1,239	19,30	1,9	0,4229	2,248
0,1375	1,251	19,68	2,0	0,3988	1,998
0,1500	1,259	19,92	2,1	0,3756	1,773
			2,2	0,3533	1,568
0,175	1,265	20,10	2,3	0,3316	1,382
0,200	1,261	19,98	2,4	0,3105	1,211
0,225	1,251	19,68	2,5	0,2898	1,055
0,250	1,238	19,25	2,6	0,2695	0,9126
0,275	1,221	18,74	2,7	0,2494	0,7818
0,300	1,203	18,19	2,8	0,2296	0,6625
0,325	1,184	17,61	2,9	0,2100	0,5541
0,350	1,164	17,02	3,0	0,1905	0,4559
0,375	1,144	16,43	3,1	0,1711	0,3679
0,400	1,123	15,85	3,2	0,1518	0,2896
			3,3	0,1326	0,2211
0,45	1,082	14,72	3,4	0,1135	0,1619
0,50	1,042	13,65	3,5	0,09446	0,1121
0,55	1,004	12,66	3,6	0,07547	0,07157
0,60	0,9665	11,74	3,7	0,05654	0,04017
0,65	0,9311	10,90	3,8	0,03765 ₅	0,01782
0,70	0,8975	10,12	3,9	0,01881 ₅	0,00445
0,75	0,8655	9,414	4,0	0,00000	0,00000
0,80	0,8351	8,765			

I. Lösung der mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (40) für das Ar-Atom mit der Randbedingung (14)

$$r_0 = \infty$$

die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi r^2 y^2$; r in a_0 -, y in $1/a_0$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D	r	y	D
	0	0	0,172	1,266	20,13	2,492	0,2822	1,001
0,001	0,0278	0,00971	0,188	1,264	20,09	2,620	0,2613	0,8581
0,002	0,0650	0,0531	0,204	1,260	19,95	2,748	0,2419	0,7352
0,003	0,1011	0,1284	0,220	1,253	19,74	2,876	0,2238	0,6296
0,004	0,1359	0,2321	0,236	1,245	19,48	3,004	0,2071	0,5388
0,005	0,1697	0,3619	0,252	1,236	19,18	3,132	0,1915	0,4607
0,006	0,2024	0,5148	0,268	1,225	18,86	3,388	0,1635	0,3359
0,007	0,2340	0,6881	0,284	1,214	18,51	3,644	0,1393	0,2439
0,008	0,2646	0,8798	0,316	1,189	17,77	3,900	0,1185	0,1764
0,009	0,2943	1,088	0,348	1,163	17,01	4,156	0,1005	0,1270
0,010	0,3229	1,310	0,380	1,137	16,25	4,412	0,08517	0,09116
0,012	0,3776	1,792	0,412	1,111	15,50	4,668	0,07202	0,06517
0,014	0,4289	2,312	0,444	1,084	14,77	4,924	0,06079	0,04644
0,016	0,4769	2,858	0,476	1,058	14,07	5,180	0,05124	0,03300
0,018	0,5220	3,424	0,508	1,032	13,39	5,436	0,04313	0,02338
0,020	0,5642	4,000	0,572	0,9830	12,14	5,692	0,03626	0,01653
0,024	0,6412	5,167	0,636	0,9361	11,01	5,948	0,03046	0,01166
0,028	0,7093	6,322	0,700	0,8920	9,999	6,204	0,02555	0,00821
0,032	0,7695	7,441	0,764	0,8505	9,090	6,460	0,02142	0,00577
0,036	0,8228	8,508	0,828	0,8115	8,276	6,716	0,01795	0,00405
0,040	0,8701	9,514	0,892	0,7749	7,546	6,972	0,01502	0,00284
0,044	0,9124	10,46	0,956	0,7405	6,890	7,228	0,01257	0,00199
0,048	0,9501	11,34	1,020	0,7081	6,301	7,484	0,01051	0,00139
0,052	0,9839	12,17	1,084	0,6776	5,770	7,740	0,00879	0,000970
0,056	1,014	12,93	1,148	0,6488	5,290	7,996	0,00734	0,000677
0,060	1,041	13,63	1,212	0,6216	4,856	8,252	0,00613	0,000473
0,068	1,088	14,87	1,340	0,5716	4,106	8,508	0,00512	0,000330
0,076	1,126	15,92	1,468	0,5266	3,484	8,764	0,00428	0,000230
0,084	1,157	16,81	1,596	0,4858	2,966	9,020	0,00357	0,000160
0,092	1,182	17,55	1,724	0,4488	2,531	9,276	0,00298	0,000111
0,100	1,202	18,15	1,852	0,4150	2,164	9,532	0,00249	0,0000776
0,108	1,218	18,65	1,980	0,3840	1,853	9,788	0,00207	0,0000540
0,124	1,242	19,38	2,108	0,3554	1,588	10,044	0,00173	0,0000376
0,140	1,256	19,83	2,236	0,3291	1,361			
0,156	1,263	20,06	2,364	0,3048	1,167			

IV. Lösung der mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (6) für das Fe-Atom mit der Randbedingung (12)

$$r_0 = 0,5 a_0$$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 -, y in $1/a_0^{1/3}$ -, D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D
0	0	0
0,0125	0,5446	3,727
0,0250	0,8895	9,943
0,0375	1,114	15,58
0,0500	1,269	20,22
0,0625	1,381	23,97
0,0750	1,466	27,02
0,0875	1,533	29,55
0,1000	1,588	31,68
0,1125	1,633	33,52
0,1250	1,672 ₅	35,15
0,1375	1,707	36,63
0,1500	1,739	38,00
0,1625	1,769	39,31
0,1750	1,797	40,58
0,1875	1,825	41,84
0,2000	1,852	43,11
0,225	1,908	45,73
0,250	1,966	48,57
0,275	2,029	51,72
0,300	2,097 ₅	55,29
0,325	2,173	59,34
0,350	2,256	63,96
0,375	2,347 ₅	69,25
0,400	2,448	75,29
0,425	2,558	82,20
0,450	2,677	90,08
0,475	2,808	99,08
0,500	2,949 ₅	109,3

II. Lösung der mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (6) für das Fe-Atom mit der Randbedingung (14)

$$r_0 = \infty$$

Die Funktion $y(r) = ry(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 -, y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,204	1,507	28,55	2,876	0,2854	1,024
0,002	0,03628	0,01654	0,220	1,499	28,23	3,132	0,2486 ₅	0,7769
0,004	0,1339	0,2254				3,388	0,2165	0,5891
0,006	0,2253 ₅	0,6382	0,252	1,476 ₅	27,40	3,644	0,1883 ₅	0,4458
0,008	0,3102	1,209	0,284	1,450	26,41	3,900	0,1636 ₅	0,3365
0,010	0,3888	1,900	0,316	1,420	25,34	4,156	0,1420	0,2533
0,012	0,4615	2,677	0,348	1,389	24,24	4,412	0,1230	0,1901
0,014	0,5288	3,514	0,380	1,357	23,15	4,668	0,1064	0,1422
0,016	0,5911	4,391	0,412	1,325	22,07	4,924	0,09185	0,1060
0,018	0,6489	5,291	0,444	1,293	21,02	5,180	0,07920	0,07882
0,020	0,7024	6,201	0,476	1,262	20,01	5,436	0,06819	0,05843
			0,508	1,231	19,05	5,692	0,05863	0,04320
0,024	0,7986	8,015				5,948	0,05035	0,03186
0,028	0,8821	9,778	0,572	1,172	17,25	6,204	0,04319	0,02345
0,032	0,9549	11,46	0,636	1,115	15,63	6,460	0,03702	0,01722
0,036	1,019	13,04	0,700	1,062	14,18	6,716	0,03169	0,01262
0,040	1,075	14,51	0,764	1,013	12,89	6,972	0,02711	0,00924
0,044	1,124	15,88	0,828	0,9660	11,73	7,228	0,02318	0,00675
0,048	1,168	17,14	0,892	0,9223	10,69	7,484	0,01980	0,00493
0,052	1,207	18,31	0,956	0,8813	9,761	7,740	0,01690	0,00359
0,056	1,242	19,37	1,020	0,8429	8,928	7,996	0,01442	0,00261
0,060	1,273	20,35	1,084	0,8067	8,178	8,252	0,01230	0,00190
						8,508	0,01048	0,00138
0,068	1,325	22,06	1,212	0,7408	6,896	8,764	0,00893	0,00100
0,076	1,367	23,49	1,340	0,6821	5,847	9,020	0,00761	0,000728
0,084	1,401	24,67	1,468	0,6297	4,982	9,276	0,00648	0,000528
0,092	1,428 ₅	25,64	1,596	0,5825	4,264	9,532	0,00552	0,000383
0,100	1,451	26,44	1,724	0,5399	3,664	9,788	0,00470	0,000277
0,108	1,468	27,09	1,852	0,5013	3,158	10,044	0,00400	0,000201
				1,980	0,4660	2,729		
0,124	1,493	28,01	2,108	0,4337	2,364			
0,140	1,508	28,56	2,236	0,4040	2,051			
0,156	1,515	28,83	2,364	0,3766	1,782			
0,172	1,516	28,88	2,492	0,3512	1,550			
0,188	1,513	28,77	2,620	0,3277	1,349			

**VIII. Lösungen der mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterten
Grundgleichung (40) für das Fe-Atom mit der Randbedingung (12)**

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 26$ und $r_0 = 0,5 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$, D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D
0	0	0
0,0125	0,6330	5,040
0,0250	1,030	13,33
0,0375	1,273	20,35
0,0500	1,430	25,70
0,0625	1,537	29,70
0,0750	1,614	32,72
0,0875	1,670	35,05
0,1000	1,713	36,88
0,1125	1,747	38,36
0,1250	1,775	39,60
0,1375	1,799	40,66
0,1500	1,820	41,62
0,1625	1,839	42,52
0,1750	1,858	43,38
0,1875	1,876	44,23
0,2000	1,894 ₅	45,10
0,225	1,933	46,95
0,250	1,975	49,04
0,275	2,023	51,45
0,300	2,078	54,27
0,325	2,140	57,57
0,350	2,211	61,41
0,375	2,290	65,91
0,400	2,379	71,13
0,425	2,478	77,19
0,450	2,589	84,22
0,475	2,711	92,36
0,500	2,846 ₅	101,8

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 26$ und $r_0 = 2a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,45	1,293	21,02
0,0125	0,6250	4,908	0,50	1,237	19,24
0,0250	1,002	12,62	0,55	1,184	17,63
0,0375	1,230	19,01	0,60	1,134 ₅	16,17
0,0500	1,373	23,70	0,65	1,088	14,86
0,0625	1,467	27,03	0,70	1,044	13,69
0,0750	1,528	29,35	0,75	1,003	12,63
0,0875	1,569	30,92	0,80	0,9643	11,68
0,1000	1,595	31,95	0,85	0,9287	10,84
0,1125	1,610	32,58	0,90	0,8957	10,08
0,1250	1,618	32,91	0,95	0,8652	9,407
0,1375	1,621	33,01	1,00	0,8372 ₅	8,809
0,1500	1,619	32,94			
0,175	1,607	32,44	1,1	0,7885	7,813
0,200	1,587	31,64	1,2	0,7490	7,050
0,225	1,562	30,65	1,3	0,7185	6,487
0,250	1,534	29,57	1,4	0,6968	6,102
0,275	1,505	28,45	1,5	0,6839	5,877
0,300	1,474	27,31	1,6	0,6796 ₅	5,804
0,325	1,443	26,18	1,7	0,6843	5,884
0,350	1,413	25,08	1,8	0,6979	6,121
0,375	1,382	24,00	1,9	0,7208	6,530
0,400	1,352	22,97	2,0	0,7534 ₅	7,134

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 26$ und $r_0 = 2,15 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\rho(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$
 D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,45	1,294	21,03
0,0125	0,6192	4,819	0,50	1,238	19,25
0,0250	1,001	12,59	0,55	1,184	17,63
0,0375	1,231	19,04	0,60	1,134	16,15
0,0500	1,376	23,78	0,65	1,086	14,83
0,0625	1,469 ₅	27,14	0,70	1,042	13,64
0,0750	1,531	29,46	0,75	0,9997	12,56
0,0875	1,572	31,05	0,80	0,9604	11,59
0,1000	1,598	32,08	0,85	0,9236	10,72
0,1125	1,613	32,71	0,90	0,8893	9,938
0,1250	1,621	33,04	0,95	0,8573	9,235
0,1375	1,624	33,14	1,00	0,8275	8,606
0,1500	1,622	33,06			
			1,1	0,7745	7,539
			1,2	0,7298 ₅	6,694
			1,3	0,6931	6,037
0,175	1,610	32,56	1,4	0,6640	5,541
0,200	1,589	31,74	1,5	0,6424	5,186
0,225	1,564	30,75	1,6	0,6281	4,958
0,250	1,536	29,66	1,7	0,6212	4,849
0,275	1,506	28,52	1,8	0,6216	4,856
0,300	1,476	27,37	1,9	0,6295 ₅	4,980
0,325	1,445	26,23	2,0	0,6451	5,230
0,350	1,414	25,12	2,1	0,6686	5,617
0,375	1,383	24,04			
0,400	1,353	23,00	2,15	0,6834	5,869

Lösung der Grundleichung (40) für $Z = 26$ und $r_0 = 2,85 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi r^2 y^2$; r in a_0^{-} , y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,65	1,087	14,85
0,0125	0,6137	4,733	0,70	1,041 ₅	13,63
0,0250	0,9972	12,50	0,75	0,9987	12,53
0,0375	1,228	18,96	0,80	0,9583	11,54
0,0500	1,374	23,72	0,85	0,9200	10,64
0,0625	1,468	27,09	0,90	0,8838	9,816
0,0750	1,531	29,44	0,95	0,8496	9,071
0,0875	1,571 ₅	31,03	1,00	0,8173	8,393
0,1000	1,598	32,08			
0,1125	1,613 ₅	32,72	1,1	0,7577	7,214
0,1250	1,622	33,05	1,2	0,7043	6,234
0,1375	1,624	33,16	1,3	0,6566	5,418
0,1500	1,623	33,09	1,4	0,6141	4,740
			1,5	0,5764	4,175
0,175	1,610	32,59	1,6	0,5432	3,708
0,200	1,590	31,78	1,7	0,5143	3,324
0,225	1,565	30,78	1,8	0,4894	3,010
0,250	1,537	29,69	1,9	0,4684	2,757
0,275	1,507	28,55	2,0	0,4512	2,559
0,300	1,477	27,41	2,1	0,4377	2,408
0,325	1,446	26,28	2,2	0,4278	2,300
0,350	1,415	25,16	2,3	0,4215	2,233
0,375	1,384 ₅	24,09	2,4	0,4188	2,204
0,400	1,354	23,05	2,5	0,4196	2,213
			2,6	0,4241	2,260
0,45	1,295	21,09	2,7	0,4322	2,348
0,50	1,239	19,29	2,8	0,4441 ₅	2,479
0,55	1,186	17,66			
0,60	1,135	16,19	2,85	0,4516	2,563

Lösung der Grundgleichung (40) für $Z = 26$ und $r_0 = 3,5 a_0$

Die Funktion $y(r) = r\varphi(r)$ und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi r^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$
und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,80	0,9601	11,58
0,0125	0,6581	5,443	0,85	0,9221	10,68
0,0250	1,027	13,25	0,90	0,8861	9,868
0,0375	1,248	19,56	0,95	0,8520 ₅	9,123
0,0500	1,386	24,13	1,00	0,8197	8,443
0,0625	1,475	27,33			
0,0750	1,534	29,56			
0,0875	1,572	31,06	1,1	0,7598	7,254
0,1000	1,597	32,03	1,2	0,7056	6,257
0,1125	1,611	32,62	1,3	0,6564 ₅	5,415
0,1250	1,619	32,92	1,4	0,6118	4,704
0,1375	1,621	33,00	1,5	0,5712	4,100
0,1500	1,618	32,92	1,6	0,5343	3,587
			1,7	0,5007	3,151
0,175	1,606	32,40	1,8	0,4703	2,780
0,200	1,585 ₅	31,59	1,9	0,4428	2,464
0,225	1,561	30,60	2,0	0,4180	2,196
0,250	1,533	29,53	2,1	0,3959	1,969
0,275	1,503	28,41	2,2	0,3762	1,778
0,300	1,473	27,27	2,3	0,3588	1,618
0,325	1,443	26,15	2,4	0,3438	1,485
0,350	1,412	25,05	2,5	0,3309 ₅	1,376
0,375	1,382	23,99	2,6	0,3203	1,289
0,400	1,352	22,96	2,7	0,3117	1,221
			2,8	0,3052	1,170
0,45	1,294	21,03	2,9	0,3007	1,136
0,50	1,238	19,26	3,0	0,2982	1,118
0,55	1,185	17,65	3,1	0,2978	1,115
0,60	1,135	16,19	3,2	0,2994	1,127
0,65	1,087	14,86	3,3	0,3031	1,155
0,70	1,043	13,66	3,4	0,3089	1,199
0,75	1,000	12,57	3,5	0,3168	1,262

IX. Lösung der mit der modifizierten Weizsäckerschen Korrektion erweiterten Grundgleichung (40) für das Fe-Atom mit der Randbedingung (14)

$r_0 = \infty$
 Die Funktion $y(r) = r\psi(r)$ und die radiale DichteVerteilung $D = 4\pi r^2$; r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten

r	y	D	r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,204	1,587	31,66	2,876	0,2473 ₅	0,7688
0,002	0,1879	0,4438	0,220	1,571	31,01	3,132	0,2111	0,5602
0,004	0,3124	1,226				3,388	0,1799	0,4068
0,006	0,4233	2,252	0,252	1,535	29,61	3,644	0,1530	0,2943
0,008	0,5229	3,437	0,284	1,497	28,15	3,900	0,1299	0,2121
0,010	0,6128	4,719	0,316	1,457	26,68	4,156	0,1101	0,1523
0,012	0,6941	6,054	0,348	1,418	25,26	4,412	0,09309	0,1089
0,014	0,7678	7,409	0,380	1,379	23,89	4,668	0,07857	0,07758
0,016	0,8348	8,758	0,412	1,341	22,58	4,924	0,06621	0,05509
0,018	0,8958	10,08	0,444	1,303	21,35	5,180	0,05571	0,03900
0,020	0,9515	11,38	0,476	1,267	20,18	5,436	0,04681	0,02753
			0,508	1,232	19,08	5,692	0,03928	0,01939
0,024	1,049	13,83				5,948	0,03292	0,01362
0,028	1,132	16,09	0,572	1,166	17,08	6,204	0,02757	0,00955
0,032	1,201 ₅	18,14	0,636	1,104	15,32	6,460	0,02306	0,00668
0,036	1,261	19,99	0,700	1,047	13,77	6,716	0,01928	0,00467
0,040	1,313	21,65	0,764	0,9933	12,40	6,972	0,01611	0,00326
0,044	1,357	23,14	0,828	0,9438	11,19	7,228	0,01345	0,00227
0,048	1,395	24,46	0,892	0,8977	10,13	7,484	0,01122	0,00158
0,052	1,428	25,64	0,956	0,8548	9,183	7,740	0,00936	0,00110
0,056	1,457	26,69	1,020	0,8148	8,342	7,996	0,00781	0,000766
0,060	1,482 ₅	27,62	1,084	0,7773	7,593	8,252	0,00651	0,000532
						8,508	0,00542	0,000369
0,068	1,524	29,18	1,212	0,7092	6,321	8,764	0,00452	0,000256
0,076	1,555	30,39	1,340	0,6490 ₅	5,294	9,020	0,00376	0,000178
0,084	1,579	31,33	1,468	0,5954 ₅	4,456	9,276	0,00313	0,000123
0,092	1,597	32,04	1,596	0,5474	3,766	9,532	0,00261	0,0000855
0,100	1,610	32,56	1,724	0,5041	3,193	9,788	0,00217	0,0000592
0,108	1,619	32,93	1,852	0,4648	2,715	10,044	0,00181	0,0000410
				1,980	2,313			
0,124	1,628	33,32	2,108	0,3963	1,973			
0,140	1,629	33,35	2,236	0,3662	1,686			
0,156	1,624	33,15	2,364	0,3386	1,441			
0,172	1,615	32,76	2,492	0,3131	1,232			
0,188	1,602	32,26	2,620	0,2895	1,053			

X. Beweis des Zusammenhangs (32)

Wir wollen hier zeigen, dass für den Fall, dass $\psi(r_0) \equiv \psi_0 = 0$ ist, die Beziehung (32) gilt. Die Funktion ψ ist eine Funktion der Entfernung vom Kern r und des Grenzradius' r_0 . Wir wollen diese Funktion im folgenden durch $\psi(r, r_0)$ bezeichnen. Zur Herleitung der Beziehung (32) entwickeln wir $\psi(r + \Delta r, r_0 + \Delta r_0)$ in eine Reihe nach Potenzen von Δr und Δr_0 . Wenn man die Reihe nach den in Δr und Δr_0 linearen Gliedern abbricht, so hat man

$$\psi(r + \Delta r, r_0 + \Delta r_0) = \psi(r, r_0) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r, r_0} \Delta r + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right)_{r, r_0} \Delta r_0.$$

Wenn man hier $r = r_0$ und $\Delta r = \Delta r_0$ setzt, so ergibt sich

$$\psi(r_0 + \Delta r_0, r_0 + \Delta r_0) = \psi(r_0, r_0) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r_0, r_0} \Delta r_0 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right)_{r_0, r_0} \Delta r_0.$$

Da voraussetzungsgemäss

$$\psi(r_0 + \Delta r_0, r_0 + \Delta r_0) = 0 \text{ und } \psi(r_0, r_0) = 0$$

st, folgt die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r_0} \right)_{r_0, r_0} = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r_0, r_0} \equiv - \psi'(r_0),$$

deren Herleitung hier unser Ziel war.

Die sehr weitläufigen numerischen Rechnungen wurden von O. KUMVÁRI, E. MÁGORI, I. ÁNYOS, Zs. OZORÓCZY und J. VACZÓ durchgeführt, wofür ich ihnen auch hier meinen Dank ausspreche.

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СЖАТЫХ АТОМОВ

П. ГОМБАШ

Резюме

В статье показано, что статистическая теория сжатых атомов, модифицированная коррекцией Вейцеккера, существенно изменяется по сравнению с теориями Томаса—Ферми и Томаса—Ферми—Дирака. При возрастающем давлении энергия атома не возрастает монотонно, как в теориях Томаса—Ферми и Томаса—Ферми—Дирака, а она вначале убывает, проходит через минимум, и потом очень сильно возрастает. На основании этих результатов нужно было пересмотреть соотношения между давлением и плотностью, выведенные из теории Томаса—Ферми и Томаса—Ферми—Дирака.

KURZE MITTEILUNGEN — BRIEF REPORTS — КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

RELATION OF FIRST IMPULSES IN HORIZONTAL
AND VERTICAL MAGNETOGRAMS AT ALIBAG (BOMBAY)

By

S. L. MALURKAR

COLABA AND ALIBAG OBSERVATORIES, BOMBAY, INDIA

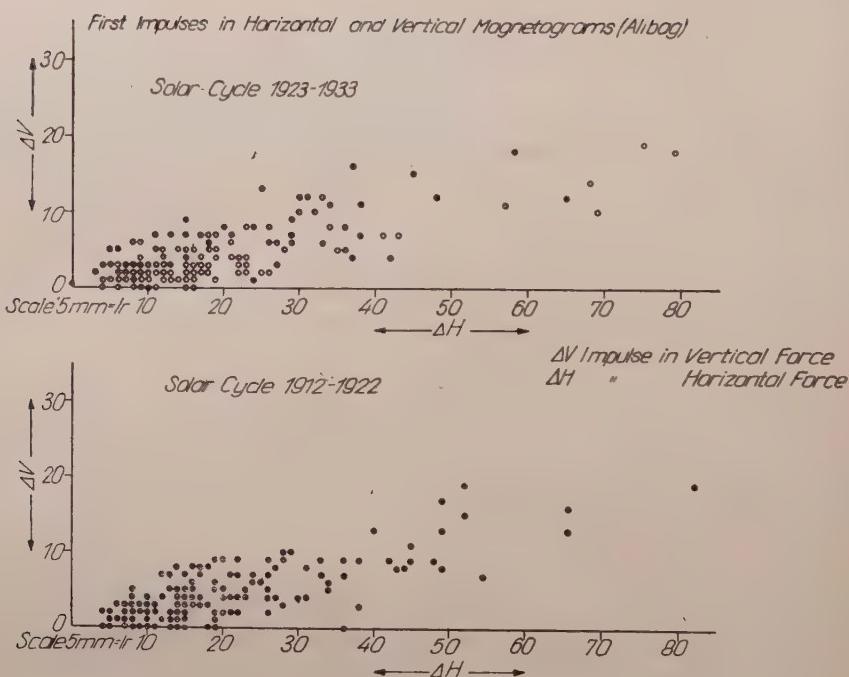
(Received : VIII. 1. 1957)

The data of magnetic storms are useful to verify the theories of the incoming charged particles, radiation etc. The general trend of the magnetic storms is in most cases so complicated that studies in general can only be based on averages for many storms for the whole period of the storm. The onset of the magnetic storm will ultimately be of great importance and it is for this reason that attempts have been made to obtain quick-run magnetic records at Alibag from 1949 onwards on special occasions like the time of anticipated magnetic storms. In the literature, one finds occasionally a report of an unusual commencement. This presupposes knowledge of the usual or normal behaviour i. e. whether the trend of the first impulses in horizontal and vertical magnetic forces is such as to imply any relation between them whether there is any considerable spread and whether the equivalent current happens to be in the same octant particularly near the geomagnetic equator.

The periods of two Solar Cycles 1911—22 and 1923—34 were examined. The vertical magnetograph was improved by Dr. S. K. BANERJI in 1926 from a small magnification to a much bigger one. But still the general picture for the two Solar Cycles (including the period after the V magnetograph was improved) had approximately the same character. When the initial impulse (ΔH) in the horizontal magnetograph is less than 20γ , the spread is large but one can average and state that the vertical impulse (ΔV) is negligible when $\Delta H < 10\gamma$. A sort of mean curve can be drawn to give the general trend of ΔH and ΔV . At Alibag usually the first impulse of H is positive and that of V is negative. When $X 10\gamma < \Delta H < 40\gamma$;

$$-\Delta V = 14.84(1 - 10/\Delta H).$$

The spread is large when ΔH is nearly 10γ ; if, very occasionally, one finds that ΔV has also been positive, it is possible to assign this, in the absence of definite indications to the contrary, to purely statistical variations. In



the period examined, there was only one example of ΔV being also positive along with positive ΔH . Otherwise, the equivalent current seems to be confined to a narrow cone in the same octant of space about the earth.

The Figure gives the dot diagram relation of H and V . The mean curves has been drawn to give a good fit for which the equation given above is a reasonable approximation.

I have to thank Mr. K. NAGABHUSHANA RAO, Meteorologist, Meteorological Office, Poona, for helping me to derive the equation, and Messers A. K. PHANSE and R. W. JAYAKAR of Colaba Observatory in compiling the data.

LETTER TO THE EDITOR

BEMERKUNG ZU DER ARBEIT

»ÜBER DIE WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORETISCHE
BEHANDLUNG DER ANODENSTROMSCHWANKUNGEN
VON ELEKTRONENRÖHREN«*

(Aus dem an den Verfasser geschriebenen Briefe)

(Eingegangen: 10. X. 1957)

»Aus Ihren Rechenbeispielen geht hervor, dass die von SCHOTTKY-
SPENKE gefundene Raumladungsschwächung des Schrotrauschen für niedrige
Frequenzen aus den Gleichungen (12) und (13) nicht herauskommt. Das Resul-
tat

$$G' (0) = 2 \varepsilon I$$

gilt über Ihre beiden Beispiele [siehe Gleichungen (2) and (3)] hinaus allgemein — welche Zeitfunktion des Influenzstromes man auch nimmt — also auch dann, wenn man die Langmuirsche Potentialverteilung zugrundelegen würde.
Für $\omega = 0$ ist nämlich nach Gleichung (12)

$$G' (0) = 8\pi^2 \lambda \int_0^\infty |A(0, v)|^2 dH(v)$$

und nach Gleichung (13)

$$A(0, v) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty f(t, v) dt.$$

Nun ist

$$f(t, v) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{U} \bar{E} \bar{v}, & (0 \leq t \leq \tau), \\ 0, & (t > \tau) \end{cases}$$

τ = Laufzeit und

$$\varepsilon \bar{E} = m \frac{d\bar{v}}{dt},$$

also

$$f(t, v) = \begin{cases} \frac{d}{dt} \left(\frac{m\bar{v}^2}{2\bar{U}} \right), & (0 \leq t \leq \tau), \\ 0, & (t > \tau). \end{cases}$$

* L. TAKÁCS, Act. Phys. Hung., 7, 25, 1957.

Daraus folgt

$$A(0, v) = \frac{1}{2\pi \bar{U}} \left(\frac{mv_\tau^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2} \right).$$

Nach dem Energiesatz ist

$$\frac{mv_\tau^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2} = \begin{cases} \varepsilon \bar{U}, & v_0 > v_{\min} = \sqrt{\frac{-2\varepsilon \bar{U}_{\min}}{m}} \text{ (Transelektronen).} \\ 0, & v_0 < v_{\min} = \sqrt{\frac{-2\varepsilon \bar{U}_{\min}}{m}} \text{ (Rückelektronen).} \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$A(0, v) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{2\pi}, & v > v_{\min} \\ 0, & v < v_{\min}, \end{cases}$$

und

$$G'(0) = 2\varepsilon^2 \lambda \int_{v_{\min}}^{\infty} dH(v) = 2\varepsilon^2 \lambda e^{\frac{\varepsilon \bar{U}_{\min}}{kT}}.$$

Für $\lambda = I_s/\varepsilon$ ergibt sich

$$G'(0) = 2\varepsilon I_s e^{\frac{\varepsilon \bar{U}_{\min}}{kT}} = 2\varepsilon I.$$

Dass die Raumladungsschwächung im Sinne von SCHOTTKY-SPENKE nicht herauskommt, liegt daran, dass die durch die Schwankung des Potentialminimums vermittelte Wechselwirkung zwischen den einzelnen Geschwindigkeitsgruppen von der Gleichung (12) nicht erfasst wird.«

KARL-HEINZ LÖCHERER

Institut für HF-Technik an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

JOHANNES PICHT: Grundlagen der geometrisch-optischen Abbildung

Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin, 1956. 187 Seiten

Die optische und feinmechanische Industrie ist heute eine der bedeutendsten Fachindustrien der Welt. Sie stellt höchst wertvolle Produkte in grossen Mengen her, wie Photoapparate, Ferngläser, Mikroskope, geodätische Instrumente, kinotechnische Produkte, astronomische Ausrüstungen und wissenschaftliche Geräte. Dabei haben sich noch vor einigen Jahrzehnten nur wenige Länder mit der Herstellung optischer Apparate befasst, hingegen in den letzten Jahren sind optische Fabriken in den allerverschiedensten Teilen der Welt entstanden. Ungarn kann auf diesem Gebiet auf eine Vergangenheit von mehreren Jahrzehnten zurückblicken und hält heute was Modernität der Mehrzahl ihrer optischen Fabrikaten betrifft, mit der Aussenwelt Schritt.

Man muss jedoch feststellen, dass neben der blühenden optischen Industrie, die, ihre theoretische Grundlage bildende, geometrisch-optische Literatur verhältnismässig arm ist. Neben dem grossen industriellen Fortschritt ist die Anzahl der gut verwendbaren und der praktischen optischen Konstruktion helfenden theoretischen Arbeiten sehr gering. Es scheint jedoch, als ob in der letzten Jahren in dieser Hinsicht ein Aufschwung eingetreten sei. Die die Grundlage der praktischen Optik bildende theoretische Literatur hat sich beträchtlich erweitert und sucht immer tiefere Fundamente. Sie beschränkt sich nicht rein auf die geometrische Optik, sondern sucht auch die Beziehungen und Zusammenhänge zwischen geometrischer Optik und Wellenoptik. Gleichzeitig mit diesen Bestre-

bungen verbessert sich natürlich weiter die Qualität der optischen Erzeugnisse.

Diese Bemerkungen sollen die Aktualität des Buches von Professor Picht gebührend unterstreichen. Wie aus dem Vorwort hervorgeht, verdankt das Buch seine Entstehung der Anregung von in der optischen Industrie interessierten Fachleuten. Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, dass der aufgearbeitete Stoff nur für den Praktiker, der sich mit industrieller Forschung und Entwicklung beschäftigt, interessant ist, das Buch gibt vielmehr eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Kapitel der geometrischen Optik und der damit verknüpften Wellenoptik, so dass das Buch auch von dem Standpunkt der theoretischen Forschung Interesse beanspruchen kann.

Nach kurzer Einführung, die sich mit dem Brechungsgesetz der optischen Wellenlänge und dem Fermatschen Gesetz beschäftigt, ist der Gegenstand des ersten Kapitels die Besprechung der Gesetzmässigkeiten des paraxialen Strahlenganges. Es beschreibt die Invariante der Abbildung, die Seiten-, Tiefen- und Winkelvergrösserung, die paraxiale Brennweite und die Helmholtz-Lagrangische Beziehung, und befasst sich kurz noch mit den Haupt- und Knotenpunkten.

Das zweite Kapitel behandelt ausführlicher die Formeln der Brennweite, der Abbildung, der Hauptpunkte und der Kardinalpunkte und Weiten von zusammengesetzten Systemen. Das dritte Kapitel befasst sich mit der allgemeinen Berek'schen Abbildungsformel und mit den daraus zu schliessenden

Folgerungen. Mit diesem Kapitel schliesst der sich mit den Gesetzmäßigkeiten der paraxialen Abbildung befassende Teil, welcher wie ersichtlich nach Vollständigkeit strebt und sie auch erreicht.

Das vierte, fünfte und sechste Kapitel beschäftigt sich mit den Bündeln endlicher Öffnungswinkel und endlicher Neigungswinkel und beschreibt das Wesentliche der tertiären Bildfehler. Die letzteren werden mittels gut veranschaulicher Abbildungen illustriert. An Hand der trigonometrischen Rechnungsmethode wird das Gesetz des Astigmatismus' der schmalen Bündel, sowie die trigonometrische Berechnung, die bei den asphärischen Flächen anzuwenden ist, erörtert. Es fehlt aber die Darstellung der trigonometrischen Rechnungsmethode bei schießen Strahlen.

Weiter schildert das Buch die flächenweise Zerlegung der Aberrationswerte und die graphische Darstellung der Aberrationen. Diese Beschreibung der Resultate der praktischen Anwendungen der Seidelschen Theorie schliesst diesen Teil des Buches ab. Dieser letztere Abschnitt ist der Behandlung in BEREKS Buch sehr ähnlich, er ist aber ausführlicher und anschaulicher.

Das siebente und achte Kapitel befasst sich mit der Staeble-Lihotzkischen Isoplansienbedingung, der Abbeschen Sinusbedingung, mit der Zinker-Sommerschen Bedingung der Petzvalschen Bildneigung. Alle diese Beschreibungen sind ausführlich und vollständig und umfassen im vollen Ganzen unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet.

Die folgenden zwei Kapitel beschäftigen sich, grösstenteils nach BEREK, mit den Zahlfehlern und den einzelnen und äquivalenten Objektiven. Das elfte Kapitel stellt die Resultate der Tätigkeit Professor PICTHS auf dem Gebiet der wellenoptischen Abbildung dar. Mit ihrer Hilfe ist die Phasendifferenz des Hauptstrahles und irgendeines Zonenstrahles am Ort der paraxialen Bildebene berechenbar. Diese Formeln ergeben sehr nützliche Bedingungen für die Korrek-

tion. Das zwölftes Kapitel macht mit aplanatischen Flächen und Linsen, fermit der die Sinusbedingung befriedigen Flächendifferentialgleichung bekannt.

Das dreizehnte Kapitel ist eines der vollsten Teile des Buches. Es befasst mit den Eikonalen und deren verschiedenen Formen und beschreibt die Seidelsche Theorie mit voller Ausführlichkeit. Dieser Teil füllt eine wesentliche Lücke in der Literatur, nämlich die Ableitung der Seidelschen Bildfehler aus dem Seidel-Eikonal nur in schwerer zugänglichen Literatur vorzufinden und leider auch in BEREKS Buch fehlt.

Der Band schliesst mit einem kurzen aber sehr nützlichen Anhang über das Fernglas, das Mikroskop und die Vergrösserung durch Lupe.

Es sei noch kurz die Rede von den kleineren Fehlern des Buches. Das Streben nach Exaktheit führte zur Einführung zu vielen Bezeichnungen, und diese mannigfach und vielmals ähnlichen Bezeichnungen stören und verwirren die Übersichtlichkeit der Ableitungen. Einige Ableitungen können vielleicht kürzer sein. Es fehlt eine ausführliche Behandlung des Zusammenhangs der Geometrischen- und Wellenoptik, welche Bedeutung der sich hierauf beziehenden Picht-Formeln noch mehr hervorheben würden.

Diese kleineren Mängel vermindern nunmehrwegs den Wert des Buches. Sowohl den theoretischen als auch den praktischen Optiker ist im Bande das vollständige jetzt erschlossene System der geometrischen Optik dargestellt. Das vollständige Studium des Buches und auch sein Gebrauch als Handbuch wird dem praktischen Fachmann von ausserordentlichem Nutzen sein, seine Erscheinung kann nur mit Freude begrüßt werden.

Der Verlag hat das Buch in geschmalem Einband, in reinem, klarem Druck und auf gutem Papier herausgebracht.

Dr. F. SZALKAY
Zentrales Forschungslaboratorium
für Optik und Feinmechanik, Budapest

ZU DEM PROBLEM DES HUBBLEEFFEKTES

Von

TH. NEUGEBAUER

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. NOVOBÁTZKY — Eingegangen: 1. VII. 1957)

Im Zusammenhang mit einer früheren Arbeit wird die Frage besprochen, ob tatsächlich ne Verwaschenheit der Bilder der entfernten Spiralnebel auftreten müsste, wenn man den Hubbleeffekt als eine Art Lichtzerstreuungseffekt — nach dem in der zitierten Arbeit besprochenen Gedankengänge — deuten würde. Im ersten Teil der Arbeit wird mit Hilfe einer wahrscheinlichkeitstheoretischen Rechnung gezeigt, dass wenn es sich um genug zahlreiche Ablenkungen der Lichtquanten unter entsprechend kleinen Winkeln handelt, die resultierende Verschwommenheit des Bildes mit der Zahl n der einzelnen Ablenkungen wie $1/\sqrt{n}$ gegen Null geht. Dabei wird angenommen, dass der Partikelkomplex, mit dem das Photon zusammenhängt, sich weitgehend der Newtonschen Mechanik entsprechend verhält. Außerdem wird ein Vergleich mit den bei der Herleitung der Stokesschen Formel auftretenden Verhältnissen gezogen. Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, dass je relativistischer die Zusammenstöße sind, desto kleinere Winkelablenkungen werden nach der relativistischen Mechanik auftreten und im Falle, dass auch die fraglichen Teilchen extrem relativistische Partikel sind, tritt bei der Lichtzerstreuung überhaupt keine Richtungsänderung auf. Solche Teilchen könnten z. B. Neutrinos sein.

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit des Verfassers [1] (im folgenden als „c. zitiert“) wurde die Frage besprochen, ob es nicht doch möglich wäre, den Hubbleeffekt (also die Rotverschiebung der Spektrallinien der Spiralnebel) als eine Art Lichtzerstreuungseffekt deuten zu können. Dabei wurde auf einen bis jetzt nicht berücksichtigten Effekt aufmerksam gemacht, der eine Art Mie-Effekt an materiell nicht mehr zusammenhängenden einzelnen Partikeln ist und demzufolge eine enorme Steigerung der Streuung nach vorne also in Richtungen, die mit der ursprünglichen Strahlrichtung nur ganz kleine Winkel einschliessen) auftreten muss. Außerdem muss selbstverständlich die Tatsache berücksichtigt werden, dass einerseits in unserenirdischen Experimenten die Lichtquanten nur während ganz kleiner Bruchteile einer Sekunde existieren, andererseits dass demgegenüber ihre Reise im intergalaktischen Raum Jahrmillionen dauert. In der erwähnten Arbeit wurde aus den erhaltenen Formeln der Schluss gezogen, dass zwar die Streuung an Elektronen und a fortiori an noch schwereren Elementarteilchen das Zustandekommen des Hubbleeffektes dem erwähnten Gedankengang gemäss nicht erklären kann (weil man dazu so grosse Dichten dieser Partikel anzunehmen

gezwungen wäre, dass dies anderen physikalischen Erfahrungen widersprechen würde), Neutrinos oder andere uns vielleicht noch unbekannte, leichte Teilchen könnten dagegen das Auftreten dieses Effektes tatsächlich erklären.

Selbstverständlich liegt dieser Auffassung die Annahme zugrunde, dass das Photon infolge von aufeinanderfolgenden Lichtzerstreuungsakten (alle unter einem sehr kleinen Winkel erfolgen) zwar beständig kleine Energiebeträge verliert, die dabei auftretenden vielen kleinen Ablenkungen schieben dagegen herausmitteln. Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, ob die Herausmittelung tatsächlich so vollständig ist, dass sie unter dem Auflösungsvermögen unseres Auges liegt, bzw. eine wie grosse Verwaschenheit des Bildes zu erwarten ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Frage zu untersuchen. Dabei zerlegen wir unsere Betrachtungen in zwei Teile. Im ersten gehen wir ganz von dem in l. c. entwickelten Gedankengange aus, betrachten also das Photon als ein extrem relativistisches Teilchen, von den Partikeln mit denen es zusammenstößt, nehmen wir dagegen an, dass sie sich weitgehend der Newtonschen Mechanik gemäss verhalten. Im zweiten Teil sehen wir dagegen von der letzteren Hypothese ab und nehmen an, dass die Partikel stark oder sogar extrem relativistische Teilchen sind. Diese Auffassung liegt für Neutrinos auf der Hand.

Teil I

§ 1. Nach einem bekannten Satze der Wahrscheinlichkeitsrechnung wächst der Wahrscheinlichkeitswert einer Summe, wenn man viele kleine Beträge, die ebenso oft positiv wie negativ sein können, addiert, proportional zur Quadratwurzel aus der Zahl dieser Summanden. Wenn wir diese Regel auf unseren Fall anwenden, so würde daraus tatsächlich folgen, dass je weiter ein Spiralnebel von uns entfernt ist, desto diffuser müsste sein Bild werden. Es ist zwar wahr, dass der erwähnte wahrscheinlichkeitstheoretische Satz sich auf ein eindimensionales Problem bezieht, in unserem Fall handelt es sich dagegen um ein zweidimensionales Problem, es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass der erwähnte Satz auch in diesem Falle richtig bleibt.

Andererseits ist es eine bekannte Tatsache, dass wir durch unsere Fernrohre auch die entferntesten Spiralnebel scharf sehen (wenigstens bis zu einer gewissen Masse, in dem wir sie überhaupt beobachten können). Zur Erklärung dieser Tatsache ist es jedoch nur notwendig anzunehmen, dass die bei der Betrachtung dieser Objekte auftretende Verwascheinheit des Bildes unterhalb des Auflösungsvermögens unseres Auges (also etwa unter 1') bleibt, und der Wahrscheinlichkeitswert nur mit der Wurzel aus der Zahl der Summanden wächst, so kann dieser Wert unter Umständen recht klein werden, wie das folgende Gedankenexperiment zeigt: Nehmen wir an, dass es sich um

sprünglich um N Ablenkungen, alle um dem Winkel $\Delta\alpha$, gehandelt hat, und der ganze dabei auftretende Energieverlust E beträgt, also pro Ableitung E/N . Nehmen wir jetzt weiter an, dass jetzt mehr Ablenkungen um entsprechend kleinere Winkel erfolgen, der ganze Energieverlust jedoch derselbe bleibt. Die Zahl der Ablenkungen sei dann nN , die dazugehörigen Winkel $\Delta\alpha/n$, und der Energieverlust pro Ablenkung E/nN . Der Wahrscheinlichkeitswert der Summe ändert sich dann infolge der Abhängigkeit von der Wurzel der Zahl der Summanden um den Faktor \sqrt{n} , und die Grösse eines Energiebetrages um $1/n$, also multipliziert sich der Wahrscheinlichkeitswert mit $1/\sqrt{n}$. Im Extremfall $n \rightarrow \infty$ müsste dieser Wert ganz verschwinden, und dieser Fall entspricht seinem Wesen nach der Bewegung einer Kugel in einer viskosen Flüssigkeit (wo man selbstverständlich nur deshalb die Stokessche Formel erhält, weil man die Hydrodynamik nicht als eine korpuskulare, sondern als eine Kontinuumstheorie aufbaut und damit automatisch den Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ vollführt). Analog werden auch Korpuskularstrahlen durch Metallfolien ohne merkbare Richtungsänderungen um bemerkbare Beträge abgebremst.

Gegen das erwähnte Gedankenexperiment könnte man noch einwenden, dass in l. c. Formel (23) der Energieverlust $h(\nu - \nu')$ nicht zu ϑ sondern zu ϑ^2 proportional ist, da ja nach dem erwähnten Zusammenhang

$$h(\nu - \nu') \approx \frac{(h\nu)^2}{2m l^3 \pi n c^2} \vartheta^2 \quad (1)$$

sein muss.* Wenn wir also die Ablenkungswinkel im Gedankenexperiment alle in n gleich grosse Teile zerlegen, so müssen n^2 -mal so viele Ablenkungen angenommen werden, damit dieselbe Energieabnahme resultiert. Der Faktor mit dem sich der Wahrscheinlichkeitswert multipliziert, wäre dann $\sqrt{n^2} \cdot \frac{1}{n} = 1$, würde sich also gar nicht ändern. Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass in (1) m (die Masse der fraglichen Teilchen) und auch l^3 im Nenner stehen, und die Abnahme von m (oder auch eventuell die von l), die von ϑ kompensieren oder sogar überkompensieren kann.

§ 2. Um die hier auftretenden Verhältnisse mit einem schon längst bekannten Fall vergleichen zu können, kommen wir jetzt auf die Stokessche Formel noch einmal zurück und wollen sie dabei zuerst nach der bekannten Kontinuumstheorie und dann der nach korpuskularen Theorie näher betrachten.

Streng genommen ist die Stokessche Formel nur für eine ganz stationäre Bewegung gültig, doch kann man sie auch für eine beschleunigte Bewegung in sehr guter Annäherung als gültig betrachten, wenn nur diese Beschleunigung genug langsam erfolgt. Betrachten wir also den folgenden Fall: Eine Kugel vom Halbmesser r bewegt sich in einem Medium vom viskositätskoeffizierten

* In (1) bedeutet im Nenner n die Zahl der Partikel in der Volumeneinheit.

η entlang der X-Achse und besitzt im Punkte $x = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit v_0 . Da nach der Stokesschen Formel gegen die Bewegung die Widerstandskraft $-6\pi\eta rv$ auftritt, so erhalten wir mit Hilfe der Bezeichnung $k = 6\pi\eta r$

$$M \ddot{x} = -k \dot{x}, \quad (5)$$

wo M die Masse der Kugel bedeutet. Daraus folgt weiter

$$M \dot{x} = -k x - C, \quad (6)$$

und wenn wir diese Gleichung integrieren

$$\frac{M}{k} \int_0^x \frac{dx}{x + \frac{C}{k}} = - \int_{t=0}^t dt, \quad (7)$$

woraus

$$\frac{M}{k} \log \frac{x + \frac{C}{k}}{\frac{C}{k}} = -t, \quad (8)$$

oder

$$\frac{k}{C} x + 1 = e^{-\frac{k}{M} t} \quad (6)$$

folgt. Den Wert der Konstante C erhalten wir aus (3) mit Hilfe der Anfangsbedingung, dass im Punkte $x = 0$ (zur Zeit $t = 0$) $M\dot{x} = Mv_0$ sein muss, also ist $C = -Mv_0$. Für die Geschwindigkeit der Kugel als Funktion von t folgt aus (6)

$$v = \dot{x} = -\frac{C}{M} e^{-\frac{k}{M} t} = v_0 e^{-\frac{k}{M} t}. \quad (7)$$

Aus (6) und (7) folgt weiter, dass die Kugel nur zur Zeit $t = \infty$ zur Ruhe kommt und zwar im Punkt

$$x_0 = \frac{M v_0}{k} = \frac{M v_0}{6 \pi \eta r}. \quad (8)$$

§ 3. All dieses sind selbstverständlich schon bekannte Tatsachen und bezüglich unserer Betrachtungen ist hier nur der Tatbestand wichtig, dass der hydrodynamischen Betrachtungsweise gemäss die fragliche Kugel im Punkt x_0 notwendigerweise ohne Richtungsänderung zur Ruhe kommt.

Da jedoch andererseits die Materie korpuskular aufgebaut ist und die Kugel deshalb mit den Molekülen des fraglichen Mediums selbstverständlich vorwiegend nichtzentral zusammenstossen wird und jeder solcher Stossprozess notwendigerweise eine kleine Richtungsänderung der Kugel verursachen wird, so entsteht die Frage, ob auch in diesem ganz unrelativistischen Falle sich diese Richtungsablenkungen weitgehend herausmitteln werden, wenn man nur die Kugel recht gross im Verhältnis zu den Molekülen des fraglichen Mediums annimmt. Wäre das nämlich nicht der Fall, so müsste man die ganze hydrodynamische Betrachtungsweise als unbegründet betrachten.

Gaskinetische Methoden wurden eigentlich schon oft in die Aerodynamik eingeführt, da solche Fragen besonders im Zusammenhang mit dem Problem des Fliegens in grossen Höhen wichtig sind. Bezeichnen wir mit l die freie Weglänge eines Moleküls und mit L eine lineare Abmessung des untersuchten

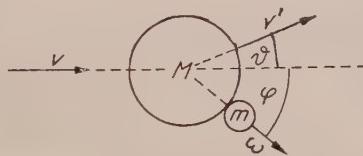


Fig. 1

Körpers, so befinden wir uns, wenn $Ll^{-1} \gg 1$ ist, im Gebiet der gewöhnlichen Gasdynamik; ist dagegen $Ll^{-1} \ll 1$, so handelt es sich um das Gebiet der freien Molekülbewegung. Im Zusammenhang mit dem erwähnten aerodynamischen Problem wurde in diesem Gebiet von EPSTEIN [2] die Bewegung einer Kugel, von ZAHM [3] die von einer Platte und von HEINEMAN [4] ganz allgemein die eines konvexen Körpers untersucht. Die Ergebnisse des letzteren Autors wurden neuerdings von KRYWOBLOCKI und SHINOSAKI [5] weiter verallgemeinert.

Zur Beantwortung der im Zusammenhang mit unserem Problem auftretenden Frage genügen jedoch ganz elementare Betrachtungen, und wir nehmen deshalb einfach an, dass unsere Kugel, deren Masse wir wieder mit M bezeichnen, sich vor dem Stoss mit der Geschwindigkeit v entlang der X -Achse bewegt und nach dem Zusammenstoss mit einem ursprünglich in Ruhe sich befindenden Molekül der Masse m in eine Richtung, welche den Winkel θ mit der X -Achse einschliesst, abgelenkt wird; das fragliche Molekül erhält dabei eine Geschwindigkeit, deren Richtung mit dieser Achse den Winkel φ einschliesst. (Vgl. die Fig. 1.) Aus den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls folgen dann die bekannten Gleichungen

$$\frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M v'^2 + \frac{1}{2} m w^2, \quad (9)$$

$$Mv = Mv' \cos \vartheta + mw \cos \varphi \quad (1)$$

und

$$Mv' \sin \vartheta = mw \sin \varphi, \quad (1)$$

wo wir die Geschwindigkeit der Kugel nach dem Stoss mit v' und die des Moleküls mit w bezeichnen haben. Nach unserer Annahme ist außerdem $m \ll M$. Aus (10) folgt

$$mw \cos \varphi = M(v - v' \cos \vartheta). \quad (12)$$

Multiplizieren wir jetzt (12) mit $\sin \vartheta$ und (11) mit $-\cos \vartheta$ und addieren dann beide Gleichungen, so folgt

$$mw \sin(\varphi + \vartheta) = Mv \sin \vartheta \quad (13)$$

und daraus weiter

$$\frac{1}{2} mw^2 = \frac{1}{2} \frac{M^2}{m} v^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\sin^2(\varphi + \vartheta)}. \quad (14)$$

Setzen wir die rechte Seite von (14) in (9) ein, so erhalten wir endlich für den beim Stossprozess von der Kugel erlittenen Energieverlust

$$\frac{1}{2} M v^2 - \frac{1}{2} M v'^2 = \frac{1}{2} mw^2 = \frac{1}{2} \frac{M^2}{m} v^2 \frac{\sin^2 \vartheta}{\sin^2(\varphi + \vartheta)}. \quad (15)$$

Diese Formel versagt nur im Falle des streng zentralen Stosses, d. h. also wenn $\vartheta = \varphi = 0$ ist. Da nach unserer Annahme $m \ll M$ ist, so muss auch $\vartheta \ll \varphi$ sein, deshalb können wir (15) vereinfacht wie folgt schreiben:

$$\frac{1}{2} M v^2 - \frac{1}{2} M v'^2 = \frac{1}{2} \frac{M^2}{m} v^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{1}{\sin^2 \varphi} - 2 \frac{\cot \varphi}{\sin^2 \varphi} \cdot \vartheta \right). \quad (16)$$

Der Ablenkungswinkel ϑ ist jedoch immer sehr klein, und deshalb genügt es erstens auf der rechten Seite von (16) nur das erste Glied in der Klammer zu behalten und außerdem können wir ϑ^2 statt $\sin^2 \vartheta$ schreiben, wir erhalten also endlich

$$\frac{1}{2} M v^2 - \frac{1}{2} M v'^2 = \frac{1}{2} \frac{M^2}{m \sin^2 \varphi} v^2 \vartheta^2. \quad (17)$$

Es ist interessant, dieses Resultat mit (1) zu vergleichen. Dem dort stehenden relativistischen Impuls hv/c entspricht hier Mv und der dort stehenden Masse der im Kohärenzgebiet enthaltenen Materie ($ml^3 \pi n$) entspricht hier einfach die Masse des angestossenen Moleküls m . Der Unterschied der beiden Formeln besteht also eigentlich in dem in (17) im Nenner stehenden Faktor $\sin^2 \varphi$. Dass letzterer in (1) nicht vorkommt, röhrt daher, dass es sich dort um die Ablenkung eines extrem relativistischen Teilchens um sehr kleine

Winkel handelt und deshalb immer $\varphi \approx \frac{\pi}{2}$ ist.

Nach diesen Vorbereitungen können wir jetzt endlich die Frage beantworten, ob sich in der korpuskularen Betrachtungsweise die bei den Zusammenstössen auftretenden Richtungsänderungen tatsächlich sehr weitgehend herausmitteln werden, wenn nur die Masse der Kugel genügend gross angenommen wird, also ob man in diesem Falle tatsächlich die aus der Hydrodynamik erhaltenen Resultate benutzen kann. Erstens müssen wir berücksichtigen, dass nach unserem Resultate (17) der bei dem Stossprozess auftretende Verlust der Kugel an kinetischer Energie proportional zu ϑ^2 , also zu dem Quadrat des Ablenkungswinkels, ist. Als Gedankenexperiment wollen wir jetzt die Masse der Kugel auf ihren n -fachen Wert vergrössern, oder was bezüglich der Lösung unseres Problems dasselbe, jedoch viel anschaulicher ist, wir wollen bei festgehaltenem Wert der Masse der Kugel alle mit ihr zusammenstossenden Moleküle in n gleichmassige Teilchen zerlegen. φ und w werden dann in erster Näherung unverändert bleiben, was man am einfachsten so einsieht, dass man umgekehrt die Kugel als unbeweglich annimmt, auf die dann das fragliche Molekül mit der Geschwindigkeit v aufprallt. Da man wegen der sehr grossen Masse der Kugel diesen Stossprozess so betrachten kann, wie wenn das Molekül mit einem Körper von unendlich grosser Masse elastisch zusammenstossen würde und seine Geschwindigkeit und Richtung nach dem Stosse von der Grösse dieser »unendlich grossen Masse« selbstverständlich unbeeinflusst sein wird, so haben wir damit unsere Behauptung bewiesen.

Bei der Zerlegung der Moleküle der Masse m in n gleich grosse Teile bleiben also sowohl φ wie auch w in erster Näherung unverändert, aus unserer Gleichung (11), die wir jetzt einfach als

$$M v' \vartheta = m w \sin \varphi \quad (18)$$

schreiben können, folgt dann aber, dass der Ablenkungswinkel ϑ auf seinen n -ten Teil abnehmen muss. Also erhalten wir weiter aus (17), dass in diesem Falle der bei dem Stossprozess auftretende Verlust an kinetischer Energie ebenfalls auf seinen n -ten Teil abnimmt. Da jetzt jedoch statt einem n solche Teilchen mit unserer Kugel zusammenstossen werden, so bleibt der Energieverlust gerade unverändert (nur wurde jetzt ein Stossprozess in n solche zerlegt). Anderseits, da jedoch die Verschmiertheit der Richtung nach dem erwähnten wahrscheinlichkeitstheoretischen Satz zu

$$\sqrt{N \cdot \overline{\Delta \vartheta}} \quad (19)$$

proportional ist, wenn N die Zahl der Zusammenstöße und $\overline{\Delta \vartheta}$ den Mittelwert der dabei auftretenden Richtungsänderungen bedeutet, so wird sich bei dem Gedankenexperiment der Zerlegung aller Moleküle in n gleichmassige Teilchen N mit n multiplizieren, $\overline{\Delta \vartheta}$ muss man dagegen durch n dividieren, so dass (19) in

$$\sqrt{nN} \cdot \frac{\overline{A\vartheta}}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \overline{A\vartheta} \quad (20)$$

übergeht; dieser Ausdruck geht gegen Null wenn $n \rightarrow \infty$. Damit haben wir also bewiesen, dass, wenn nur die Masse unserer Kugel genügend gross ist, die Richtungsänderungen, die bei den Zusammenstössen mit den Molekülen auftreten, sich auch in diesem ganz unrelativistischen Falle weitgehend herausmitteln, was ja bei der hydrodynamischen Herleitung stillschweigend angenommen wird.

§ 4. In unseren ganzen bisherigen Berechnungen haben wir angenommen, dass die im Stossprozess teilnehmenden Moleküle vor den Zusammenstössen sich in Ruhe befinden. Diese Annahme kann selbstverständlich nicht richtig sein, weil ja die Moleküle alle gaskinetische Geschwindigkeiten besitzen. Es ist zwar wahr, dass wenn wir über diese mitteln, wir selbstverständlich den Wert Null erhalten, es fragt sich nur, ob es in unserem Problem erlaubt ist, einfach gleich diesen Mittelwert zu benutzen. Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir der Einfachheit halber ausschliesslich zentrale Stösse betrachten, doch nehmen wir an, dass das fragliche Molekül jetzt eine gaskinetische Geschwindigkeit, die wir mit V bezeichnen, besitzt. Statt der Gleichungen (9), (10) und (11) erhalten wir dann jetzt

$$\frac{1}{2} M v^2 + \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} M v'^2 + \frac{1}{2} m w^2 \quad (21)$$

und

$$M v - m V = M v' + m w. \quad (22)$$

Diese können wir auch folgendermassen schreiben:

$$M (v^2 - v'^2) = m (w^2 - V^2) \quad (23)$$

$$M (v - v') = (w + V). \quad (24)$$

Dividieren wir (23) durch (24), so folgt

$$v + v' = w - V, \quad (25)$$

also in sehr guter Annäherung

$$w = 2v + V. \quad (26)$$

Ist der Stoss dagegen nicht zentral, so haben wir bekannterweise drei Gleichungen für vier Unbekannte, das Problem ist also ungewiss. Etwas übersichtlichere Verhältnisse treten auf, wenn wir annehmen, dass zwar

und \vec{V} als Vektoren nicht parallel bzw. antiparallel sind, das fragliche Molekül jedoch senkrecht auf die Oberfläche der Kugel aufprallt und dass außerdem, wie in unseren ganzen bisherigen Betrachtungen, $M \gg m$ und $V \gg v$ ist. Dann haben wir erstens die Energiegleichung

$$M v^2 + m V^2 = M v'^2 + m w^2. \quad (27)$$

Zweitens haben wir wieder zwei Impulsgleichungen, von denen die in die Richtung von v genommene

$$M v - m V \cos \varphi = M v' \cos \vartheta + m w \cos \varphi' \quad (28)$$

und die in der darauf senkrechten Richtung auftretende

$$- m V \sin \varphi = - M v' \sin \vartheta + m w \sin \varphi' \quad (29)$$

autet. Mit $180^\circ - \varphi$ bezeichnen wir hier den Winkel, den die Richtungen von \vec{v} und \vec{V} , mit ϑ den Winkel welchen die Richtungen von \vec{v} und \vec{v}' und endlich mit φ' den Winkel, welchen \vec{v} und \vec{w} miteinander einschliessen. Nach unseren Annahmen ist selbstverständlich $\varphi = \varphi'$.

Ganz analog dazu, wie wir aus (21) und (22) das angenäherte Resultat (26) hergeleitet haben, erhalten wir aus (27) und (28) in der selben Näherung

$$2 v \cos \varphi + V = w. \quad (30)$$

Setzen wir nach dieser kleinen Abweichung jetzt (26) in (21) ein, so folgt

$$\frac{1}{2} M v^2 - \frac{1}{2} M v'^2 = \frac{1}{2} m w^2 - \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m (2 v)^2 + 2 m v V. \quad (31)$$

Benutzen wir dagegen die Gleichungen (30), so erhalten wir auf analogem Wege

$$\frac{1}{2} M v^2 - \frac{1}{2} M v'^2 = \frac{1}{2} m w^2 - \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m (2 v \cos \varphi)^2 + 2 m v V \cos \varphi. \quad (31a)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite von (31) entspricht dem Fall der vor dem Stoss ruhenden Moleküle, infolge der gaskinetischen Geschwindigkeit V tritt jedoch noch ein weiteres »gemischtes« Glied auf, welches ebenfalls einen Verlust der Kugel an kinetischer Energie verursacht. An der entgegengesetzten Seite der Kugel wird sich jedoch ein Stossprozess von ganz analogem Typ abspielen, mit dem einzigen Unterschiede, dass dort

$$w = 2 v - V \quad (32)$$

sein wird. Setzt man diesen Wert von w in (21) ein, so erhält man

$$\frac{1}{2} M v^2 - \frac{1}{2} M v'^2 = \frac{1}{2} m (2v)^2 - 2m v V, \quad (3)$$

und daraus ist zu ersehen, dass die zwei letzten Glieder in (31) und (33) sich gerade aufheben.

Doch tritt in einer gewissen Hinsicht ein interessanter Unterschied zwischen den beiden Fällen der Berücksichtigung und der Vernachlässigung der gaskinetischen Geschwindigkeiten auf. Ist nämlich v , die Geschwindigkeit der Kugel, sehr klein im Verhältnis zu den gaskinetischen Geschwindigkeiten, so wird die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstöße in erstster Näherung unabhängig von v sein. Der Energieverlust in der Zeiteinheit ist dann einfach zu v^2 proportional. Andererseits ist die während der Zeiteinheit geleistete Arbeit gleich dem Produkte der Kraft und v . Daraus folgt, dass diesem Falle die Widerstandskraft proportional zu v sein muss, also dass wir uns im Gültigkeitsbereich der Stokesschen Formel befinden. Ist dagegen v sehr gross im Verhältnis zu den gaskinetischen Geschwindigkeiten, so wird die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Zusammenstöße proportional zu v sein, der Energieverlust während der Zeiteinheit also zu v^3 . Nach einem obigen analogen Gedankengange folgt dann, dass jetzt die Widerstandskraft zu v^2 proportional ist. Wir befinden uns also im Gebiet des quadratischen Widerstandsgesetzes. Die vollständige Vernachlässigung der gaskinetischen Geschwindigkeiten entspricht eigentlich der Annahme, dass man sich immer diesem Gebiet befindet.

§ 5. Zum Schluss dieses ersten Teiles unserer Arbeit wollen wir noch zwei Bemerkungen bezüglich der Formel (1) machen, deren zweite uns dann schon zu den im zweiten Teil dieser Arbeit besprochenen Problemen hinführt.

Erstens ist uns über die Natur der Lichtquanten eigentlich noch wenig bekannt, dass es garnicht gewiss ist, ob die aufeinanderfolgenden Streuprozesse als voneinander ganz unabhängig betrachtet werden können.

Zweitens sei bemerkt, dass weil in unserer Formel (1) die Masse (und auch l^3) im Nenner stehen, so tritt derselbe Energieverlust bei den kleineren Ablenkungswinkeln auf, je kleiner die Neutrinomasse (und eventuell auch l) ist. Je relativistischere Teilchen also die Neutrinos sind, desto kleiner wird auch der Wahrscheinlichkeitswert der ganzen Winkelablenkung sein. Andererseits sieht die Annahme, dass die Neutrinos sehr stark oder sogar extrem relativistische Teilchen sind, nach unseren heutigen Kenntnissen jedenfalls ganz vernünftig aus. In diesem Falle werden jedoch unsere Rechnungen, die zur Formel (1) (l. c. Formel (23)) geführt haben, ungültig, wenn wir ja diese Formel in der zitierten Arbeit unter der Annahme hergeleitet haben, dass die Lichtquanten (die extrem relativistische Teilchen sind) mit Partikeln, die sich ganz der Newtonschen Mechanik gemäss verhalten, zusam-

nenstossen. Unser Ziel ist jetzt, das analoge Problem für den Fall zu berechnen, in dem sich die letzteren Partikel schon ganz nach der relativistischen Mechanik verhalten.

Teil II

§ 6. Die in l. c. angegebene Herleitung unserer Formel (1) ist eigentlich, wenigstens was die Anwendung der klassischen Theorie betrifft, der bekannten elementaren Herleitung der Formel des Comptoneffektes analog. Der im physikalischen Sachverhalt liegende Unterschied besteht wesentlich nur in der Berücksichtigung der bei sehr kleinen Streuwinkeln in einer grossen Gasmasse auftretenden ganz speziellen und bis jetzt ganz ausser acht gelassenen Verhältnisse.

In der erwähnten Theorie des Comptoneffekts geht man bekanntlich von der Energie und den zwei Impulsgleichungen aus; wenn man dann die Frequenz des Lichtquants vor dem Stoss mit ν und nach dem Stoss mit ν' bezeichnet (vgl. die Fig. 2), so folgt gemäss einer infolge der Annahme $\nu - \nu' \ll \nu$ zulässigen Vernachlässigung und in den gewohnten Bezeichnungen

$$\lambda' - \lambda = \frac{2 h}{m c} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (34)$$

bzw.

$$h(\nu - \nu') = \frac{2 h^2 \nu^2}{m c^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (34a)$$

Vergleichen wir jetzt (34a) mit unserer Formel (1), so sehen wir gleich, dass die Analogie vollständig ist. Da sich nämlich (1) nur auf sehr kleine Ablenkungswinkel bezieht, so müssen wir erstens zum Vergleich in (34a) $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \approx \left(\frac{\vartheta}{2} \right)^2$ setzen, ausserdem ist das im Nenner von (1) stehende Produkt $I^3 \pi n m$, das die Summe der Massen der in unserem Kohärenzgebiet enthaltenen Teilchen bedeutet, zu m in (34a) analog, und damit haben wir unsere Behauptung bewiesen.

Wie wir dies ausserdem schon erwähnten, wird (34) mit Hilfe einer Vernachlässigung, die auf der Annahme $\nu - \nu' \ll \nu$ beruht, hergeleitet. Danach wäre z. B. (34) für die Streuung von γ -Strahlen nicht mehr gültig, bezüglich unseres Gedankenganges ist dieser Umstand jedoch scheinbar nicht wesentlich, weil es sich in dem erstens um sichtbares Licht, also kleine Photonen, handelt, und zweitens weil diese mit der ganzen Masse der in einem Kohärenzgebiet enthaltenen Teilchen (also vielen Partikeln) zusammenstossen. Doch sahen wir, dass die Annahme, dass es sich in unserem Problem um den Zusammenstoss mit Elektronen handelt, zu keinem vernünftigen Resultat

tate geführt hat ; dagegen ist der Fall sehr interessant, in dem diese Teilchen Neutrinos, also stark oder extrem relativistische Teilchen sind.

Bekannterweise lässt es sich jedoch zeigen, dass die Formel (34), die nach der klassischen Herleitung nur annähernd gültig ist, aus der Relativitätstheorie exakt hergeleitet werden kann.

§ 7. Um unsere Behauptung beweisen zu können, ist es am einfachsten, wenn wir das Schwerpunktsystem einführen. Bezeichnen wir nämlich die sich auf dieses System beziehenden Größen mit dem Index Null, so haben wir — da der Zusammenstoß elastisch ist — einfach

$$v_0 = v'_0. \quad (35)$$

Die Richtigkeit dieser Behauptung können wir auch folgendermassen einsehen. Aus dem Schwerpunktsystem betrachtet nähern sich vor dem Zusammenstoß das Lichtquant und das Elektron. Nach dem Zusammenstoß entfernen sie sich antiparallel voneinander, selbstverständlich so, dass die Lage des Massenmittelpunktes sich nicht ändert. Bezeichnen wir die Geschwindigkeit des Massenmittelpunktes mit v_c ; von dem Schwerpunktsystem aus betrachtet bewegt sich das (im raumfesten System vor dem Zusammenstoß ruhende) Elektron in diesem System mit der Geschwindigkeit v_c . Nach dem Zusammenstoß bewegt es sich ebenfalls mit der Geschwindigkeit v_c , nur in einer gegebenen ursprüngliche verdrehten Richtung. Aus dem Prinzip der Erhaltung des Impulses im Schwerpunktsystem folgt dann, dass (35) bestehen muss. Die Geschwindigkeit des Massenmittelpunktes (im raumfesten System) können wir aus der Impulsgleichung (im raumfesten System) berechnen. Die Masse des vereinigten Systems Elektron und Lichtquant beträgt $m + \frac{h\nu}{c^2}$, diese bewegt sich mit der Geschwindigkeit v_c . Das Lichtquant besitzt dagegen vor dem Zusammenstoß den Impuls $h\nu/c$, daraus folgt

$$\frac{h\nu}{c} = \left(m + \frac{h\nu}{c^2} \right) v_c \quad (36)$$

und weiter

$$v_c = \frac{c}{1 + \frac{m c^2}{h\nu}}. \quad (37)$$

Die infolge des Comptoneffektes auftretende Frequenzänderung können wir jetzt einfach als einen Dopplereffekt berechnen, wenn wir (35) aus dem Schwerpunktsystem in das raumfeste System transformieren. Führen wir zu diesem Zwecke ein ebenes rechtwinkliges Koordinatensystem (XY) ein (vgl.

ie Fig. 2), so können wir den elektrischen Vektor der Lichtwelle vor und nach dem Zusammenstoss nach der bekannten Methode wie folgt schreiben:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} + a_1 \right), \quad (38a)$$

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}'_0 \cos 2\pi \left(\nu' t - \frac{x \cos \vartheta + y \sin \vartheta}{\lambda'} + a_2 \right). \quad (38b)$$

Mit Hilfe der Gleichungen der Lorentztransformation müssen wir jetzt (38) vor und nach dem Zusammenstoss in das Schwerpunktsystem transformieren, wobei uns nur die Frequenzen interessieren. Diese müssen jedoch notwen-

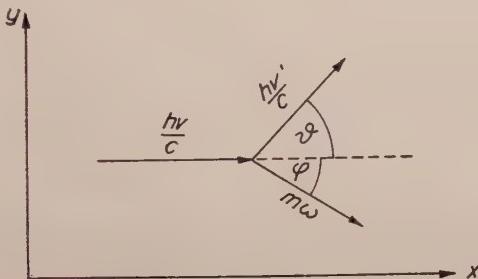


Fig. 2

digerweise die Faktoren von t' im transformierten Argument der Cosinusfunktion sein, wenn wir mit t' die Zeitkoordinate im Schwerpunktsystem bezeichnen. Transformieren wir also das Argument von (38a) mit Hilfe der Zusammenhänge der Lorentztransformation in das Schwerpunktsystem, so folgt für den Faktor von t' vor dem Zusammenstoss

$$\nu_0 = \nu \frac{1 - \frac{v_c}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v_c^2}{c^2}}} \quad (39)$$

und analog aus (38b) für diesen Faktor nach dem Zusammenstoss

$$\nu'_0 = \nu' \frac{1 - \frac{v_c}{c^2} \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \frac{v_c^2}{c^2}}}. \quad (40)$$

Setzen wir jetzt (39) und (40) in (35) ein, so folgt

$$\nu \left(1 - \frac{v_c}{c} \right) = \nu' \left(1 - \frac{v_c}{c} \cos \vartheta \right). \quad (37)$$

Führen wir hier weiter den Wert von v_c aus (37) ein, so folgt nach einfachen Umformungen

$$\frac{h \nu \nu'}{c^2} (1 - \cos \vartheta) = m (\nu - \nu') \quad (40)$$

und weiter

$$\frac{1 - \cos \vartheta}{m c^2} = \frac{1}{h \nu'} - \frac{1}{h \nu}. \quad (41)$$

Berücksichtigen wir noch, dass $\nu \lambda = c$ und $1 - \cos \vartheta = 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ist, so erhalten wir endlich

$$\lambda' - \lambda = \frac{2 h}{m c} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (42)$$

und das ist die bekannte Formel (34) für die Änderung der Wellenlänge bei Comptoneffekt, die wir hier exakt relativistisch hergeleitet haben.

§ 8. Im vorigen Paragraphen haben wir den Fall besprochen, dass ein extrem relativistisches Teilchen mit einem gewöhnlichen materiellen Teilchen zusammenstößt und erhielten dabei die exakt relativistischen Resultate (41) bzw. (43). Diese letztere Formel lässt schon vermuten, dass wenn auch das gewöhnliche materielle Teilchen, das im Stoßprozess teilnimmt, nach diesem Stoß relativistische Geschwindigkeiten erhält, dann die Ablenkungswinkel gegenüber den aus der Newtonschen Mechanik folgenden, immer mehr abnehmen müssen. In unseren Formeln (1) bzw. (43) kommt jedoch der Ablenkungswinkel φ des zweiten Teilchens (auf den Impuls übertragen wird) explizit nicht vor. Tatsächlich steht dagegen dieser Winkel in unserer Formel (17), dies ist jedoch ein rein klassisches Resultat und ist deshalb bezüglich der erwähnten Frage uninteressant.

Wegen der ausserordentlichen Wichtigkeit dieses Problems hinsichtlich unseres ganzen Gedankenganges wollen wir diese Frage von noch einem ganz anderen Gesichtspunkte aus besprechen und dabei zeigen, dass je relativistischer der Stoßprozess der beiden in Wechselschwankung tretenden Teilchen ist, desto kleiner die dabei auftretenden Ablenkungswinkel werden.

Die Frage, des Zusammenstoßes zweier Teilchen, die eine verschiedenen Masse besitzen, und wobei das eine Teilchen vor dem Zusammenstoß ruht kann man zwar ohne Schwierigkeit exakt nach der speziellen Relativitätstheorie behandeln [6], doch werden die dabei erhaltenen Formeln, besonders bezüglich der auftretenden Winkelverhältnisse ziemlich unübersichtlich. Wir wollen deshalb, da uns bezüglich unseres Problems ja nur das auftretende

qualitative Resultat interessiert, des einfacheren Problem besprechen, wenn die Ruhmassen der zwei Teilchen einander gleich sind. Nehmen wir also an, dass zwei Teilchen der Masse m_{01} und m_{02} zusammenstossen, wobei $m_{01} = m_{02} = m_0$ ist, und das erste Teilchen vor dem Stoss im raumfesten System (Laboratoriumssystem) die Geschwindigkeit v_1 besitzt, die Geschwindigkeit des zweiten ist gleich Null. (Vgl. die Fig. 3.) Die Impulse im raumfesten System werden dann

$$\vec{p}_1 = \frac{m_0 \vec{v}_1}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}} \text{ und } \vec{p}_2 = 0, \text{ also } \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1. \quad (44)$$

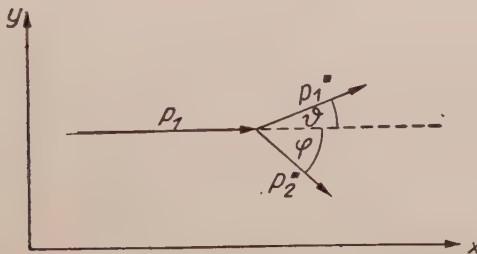


Fig. 3

Bezüglich der Durchführung unserer Rechnungen ist es zweckmäßig, das Schwerpunktsystem einzuführen. Die Impulse in diesem System vor dem Zusammenstoss bezeichnen wir mit \vec{p}'_1 und \vec{p}'_2 und die Geschwindigkeit des Aufpunktes dieses Systems im raumfesten System mit v_c . Zuerst wollen wir diese letztere Grösse berechnen. Der ganze Impuls muss im Schwerpunktssystem selbstverständlich verschwinden, also haben wir vor dem Stoss

$$\vec{p}' = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = 0, \quad (45)$$

da jedoch dieser Satz auch nach dem Stoss bestehen muss, so haben wir auch

$$\vec{p}'' = \vec{p}''_1 + \vec{p}''_2 = 0, \quad (46)$$

wobei \vec{p}''_1 und \vec{p}''_2 die relativistischen Impulse des ersten und zweiten Teilchens nach dem Zusammenstoss im Schwerpunktssystem sind. Aus den bekannten Gleichungen der Lorentztransformation haben wir ausserdem

$$p'_x = \frac{p_x - \frac{v_c E}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v_c^2}{c^2}}}, \quad (47)$$

wo p_x die x -Komponente des ganzen Impulses im raumfesten und p'_x dieselbe im Schwerpunktsystem ist. Denken wir uns unser aus zwei Partikeln bestehende System im Schwerpunkt vereinigt, so folgt

$$p = p_1 = \frac{v_c E}{c^2}, \quad (44)$$

wo p der ganze Impuls vor dem Stoss im raumfesten System ist. Für die Energien des ganzen Systems vor dem Stoss im raumfesten Koordinatensystem haben wir

$$E = E_1 + E_2 = m_0 c^2 \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}} + m_0 c^2. \quad (49)$$

Setzen wir (44) und (49) in (48) ein, so folgt

$$v_c = \frac{p_1 c^2}{E} = \frac{c^2 m_0 v_1}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} \cdot m_0 c^2 \left\{ 1 + \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}} \right\}} = \frac{v_1}{1 + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}}. \quad (50)$$

Aus (45) folgt $\vec{p}'_1 = -\vec{p}'_2$. Weiter müssen wir berücksichtigen, dass die Geschwindigkeit des zweiten Teilchens im raumfesten System gleich Null war, also muss die Geschwindigkeit (v'_2) dieses Teilchens im Schwerpunktsystem vor dem Stoss gleich v_c sein. Damit haben wir

$$v'_2 = v_c. \quad (51)$$

Da jedoch im Schwerpunktsystem der Schwerpunkt selbstverständlich unbeweglich und in unserem Problem $m_{01} = m_{02}$ ist, so haben wir auch

$$v'_1 = v_c. \quad (52)$$

Für die Energien E'_1 und E'_2 der beiden Teilchen folgt dann vor dem Stoss im Schwerpunktsystem

$$\frac{1}{2} E' = E'_1 = E'_2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v_c^2}{c^2}}}. \quad (53)$$

Nach dem Stoss haben wir in diesem System aus (46)

$$\vec{p}''_1 = -\vec{p}''_2 \quad (54)$$

und zweitens, da der Schwerpunkt auch nach dem Stoss in diesem System in Ruhe bleiben muss und außerdem der Satz der Erhaltung der Energie auch in diesem System gilt,

$$\frac{1}{2} E' = \frac{1}{2} E'' = E_1'' = E_2'' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v_c^2}{c^2}}} \quad (55)$$

wo jetzt E_1'' und E_2'' die Energien der zwei Partikel nach dem Stoss im Schwerpunktsystem bedeuten. Die zwei Partikel werden also auch nach dem Stoss im Schwerpunktsystem die (relativen) Geschwindigkeiten v_c besitzen. Der ganze Stossprozess besteht also in diesem System nur darin, dass die Gerade, welche vor dem Stoss die Richtungen der beiden Impulse \vec{p}_1' und \vec{p}_2' enthält infolge des Stossprozesses um einem gewissen Winkel gedreht wird.

Aus (54) und (55) erhält man

$$\frac{v_c^2 E_1'^2}{c^4} = p_1''^2. \quad (56)$$

Aus unserer Fig. 3 folgt anschaulich

$$\tan \vartheta = \frac{p_{1y}'''}{p_{1x}'''}, \quad (57)$$

und

$$\tan \varphi = - \frac{p_{2y}'''}{p_{2x}'''}, \quad (58)$$

wobei die p''' die Impulse nach dem Stoss wieder im raumfesten System bedeuten. Da wir für die nach dem Stoss auftretenden Impulse im Schwerpunktsystem aus (54) und (55)

$$|p_1''| = |p_2''| = \sqrt{\frac{E''^2}{4 c^2} - m_0^2 c^2} = \frac{m_0 v_c}{\sqrt{1 - \frac{v_c^2}{c^2}}} \quad (59)$$

erhalten, so müssen wir diese Zusammenhänge, um die in (58) stehenden Richtungstangenten berechnen zu können, mit Hilfe einer Lorentztransformation aus dem Schwerpunktsystem wieder ins Laboratoriumssystem transformieren. Aus den bekannten Transformationsformeln folgt noch unter Berücksichtigung von (56)

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \vartheta \cdot \operatorname{tg} \varphi &= - \frac{p''_{1y} p''_{2y} \left(1 - \frac{v_c^2}{c^2}\right)}{\left(p''_{1x} + \frac{v_c E''_1}{c^2}\right) \cdot \left(p''_{2x} + \frac{v_c E''_2}{c^2}\right)} = \frac{p''_{1y} \left(1 - \frac{v_c^2}{c^2}\right)}{\left(p''_{1x} + \frac{v_c E''_1}{c^2}\right) \cdot \left(\frac{v_c E''_1}{c^2} - p''_{1x}\right)} \\ &= \frac{p''_{1y} \left(1 - \frac{v_c^2}{c^2}\right)}{\frac{v_c^2 E''_1}{c^4} - p''_{1x}} = \frac{p''_{1y} \left(1 - \frac{v_c^2}{c^2}\right)}{p''_1 - p''_{1x}} = 1 - \frac{v_c^2}{c^2}. \end{aligned} \quad (61)$$

Setzen wir in (60) noch den Wert von v_c aus (50) ein, so folgt

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \vartheta \cdot \operatorname{tg} \varphi &= 1 - \frac{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}\right)^2}{c^2} = \frac{2 \left(1 - \frac{v_1^2}{c^2} + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}\right)}{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}\right)^2} = \\ &= 2 \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}}{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}\right)^2} = \frac{2}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}} + 1}. \end{aligned} \quad (62)$$

Aus (61) wollen wir zuerst ein schon längst bekanntes Resultat der Newtonschen Mechanik herleiten. Setzen wir nämlich $c \rightarrow \infty$, so erhalten wir aus (61)

$$\operatorname{tg} \vartheta \cdot \operatorname{tg} \varphi = 1, \quad (63)$$

und wenn wir dieses Resultat in die bekannte trigonometrische Formel

$$\operatorname{tg}(\vartheta + \varphi) = \frac{\operatorname{tg} \vartheta + \operatorname{tg} \varphi}{1 - \operatorname{tg} \vartheta \cdot \operatorname{tg} \varphi} \quad (63)$$

einsetzen, so folgt $\operatorname{tg}(\vartheta + \varphi) = \infty$, also

$$\vartheta + \varphi = \frac{\pi}{2}, \quad (64)$$

und das ist das bekannte klassische Resultat, nach dem bei dem elastischen Zusammenstoß von zwei gleichmassigen Teilchen, von denen das eine vor dem Stoß ruht, die Richtungen der Geschwindigkeiten der beiden Teilchen nach dem Stoß aufeinander senkrecht stehen.

Nach der Herleitung dieses trivialen Resultates wollen wir jetzt sehen wie die Winkelverhältnisse sein werden, wenn der Stossprozess immer mehr relativistisch wird. Ist v_1 nicht mehr vernachlässigbar klein im Verhältnis zu c , so wird der Nenner in (61) grösser als zwei sein. Der Wert des ganzen Bruches wird also kleiner als eins und daraus folgt weiter unter Berücksichtigung von (61) und (63), dass jetzt $\tan(\vartheta + \varphi)$ nicht mehr unendlich gross sein wird, sondern endlich und ausserdem desto kleiner bleibt, je relativistischer der Stossprozess wird. Also haben wir

$$\vartheta + \varphi < \frac{\pi}{2}. \quad (65)$$

Im Grenzfall $v_1 = c$ (extrem relativistische Teilchen) folgt aus (61) $\tan \vartheta \cdot \tan \varphi = 0$, und wenn wir dieses Resultat in (63) einsetzen

$$\tan(\vartheta + \varphi) = \tan \vartheta + \tan \varphi. \quad (66)$$

Diese Gleichung hat bei unserem Stossprozess die einzige vernünftige Lösung

$$\vartheta = 0^\circ \text{ und } \varphi = 0^\circ. \quad (67)$$

Unser Resultat (61) ist auch eine experimentelle Tatsache. Im Falle des Zusammenstosses von zwei Elektronen wurde sie z. B. von CHAMPION [7] in einer Wilsonkammer verifiziert.

Bezüglich unserer Betrachtungen ist jedoch die Tatsache wichtiger, dass man beim Zusammenstoss von extrem relativistischen Teilchen (67) auf einem ganz elementaren Wege herleiten kann. Nehmen wir also, um gleich einen konkreten Fall zu betrachten, an, dass ein Photon der Energie $h\nu$ mit einem ebenfalls extrem relativistischen Teilchen, das sich ursprünglich in Ruhe befindet, (oder richtiger ausgedrückt, eine verschwindend kleine Energie besitzt) zusammenstösst; die Energie dieses letzteren Teilchens sei nach dem Stoss E , sein relativistischer Impuls also E/c . Die Energie- und Impulsgleichungen liefern in diesem Falle

$$h\nu = h\nu' + E \quad (68)$$

und

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} + \frac{E}{c}. \quad (69)$$

Die Impulsgleichung ist also in diesem Falle eine einfache Folge der Energiegleichung, sie ist jedoch selbstverständlich nur dann erfüllbar, wenn bei dem Stossprozess keine Richtungsänderungen auftreten, sonst würde man eine Impulsgleichung erhalten, welche der Energiegleichung widerspricht.

In *l. c.* haben wir schon besprochen, dass man den Hubbleeffekt als eine Art Lichtzerstreuungseffekt deuten könnte, wenn man annehmen würde, dass das Lichtquant während seiner Reise im intergalaktischen Raum beständig mit Neutrinos zusammenstößt und dabei Energie verliert. Andererseits ist die Annahme, dass Neutrinos sehr stark oder extrem relativistische Teilchen sind, nach unseren heutigen Kenntnissen gar nicht unwahrscheinlich. Bezüglich unserer Betrachtungen ist es dann sehr wichtig, dass in diesem Falle das Problem der Verwaschenheit des Bildes von einem entfernten Spiralnebel fast nicht, oder überhaupt nicht auftritt.

Der Vollständigkeit halber sei nur noch erwähnt, dass man bezüglich einer Ruhmasse des Neutrinos gar keine vernünftige untere Grenze angeben kann, für die obere Grenze erhielten aus dem β -Spektrum des Tritium LANGER und MOFFAT [8], und HAMILTON, ALFORD und GROSS [9], dass dies jedenfalls kleiner als der fünfhundertste Teil der Elektronenmasse sein muss, am wahrscheinlichsten ist jedoch der Wert Null. Bezüglich der Frage, ob die Ruhmasse des Photons tatsächlich gleich Null sein muss, sei auf die diesbezüglichen Untersuchungen von de BROGLIE [10] und SCHRÖDINGER und BASS [11] verwiesen. Hier wollen wir nur noch erwähnen, dass nach den erwähnten Autoren diese obere Grenze jedenfalls unter 10^{-44} g liegen muss; sie ist deshalb bezüglich unseren Untersuchungen ganz uninteressant.

Ausser dem in dieser Arbeit besprochenen theoretischen Gedankengang zu einer Erklärung des Auftretens des Hubbleeffektes, unabhängig von der Annahme des Friedmann-Lemaitreschen Weltbildes, gibt es selbstverständlich noch andere Möglichkeiten. Ausser den im Zusatz von *l. c.* zitierten Arbeiten sei diesbezüglich nur die seit jener Zeit erschienene sehr interessante Arbeit von MELVIN [12] erwähnt.

Zum Schluss wollen wir nochmals betonen, dass wir auf Grund unserer Untersuchungen gar nicht behaupten wollen, dass wir bewiesen hätten, dass der Hubbleeffekt eine Art Lichtzerstreuungseffekt ist, sondern bloss zeigen wollten, dass solch eine Deutung theoretisch möglich ist und besonders dass der sehr oft gemachte Einwand, dass dann das Bild der entfernten Spiralnebel notwendigerweise verwaschen sein müsste, was man bekannterweise nicht beobachtet, nicht stichhaltig ist.

Selbstverständlich wollen wir gar nicht leugnen, dass die Deutung des Hubbleeffektes auf Grundlage des Friedmann-Lemaitreschen Weltbildes mathematisch sehr elegant und in sich logisch abgeschlossen ist. Doch hat auch diese Deutung ihre Schwierigkeiten, von denen wir nur das Paradoxon des zu kurzen Weltalters vergleichen mit den Resultaten der radioaktiven Altersbestimmung der festen Erdkruste erwähnen möchten, das auch nach den neuen halbierten Hubblekonstante noch recht ernst ist. Nach den neuesten Resultaten von HUMASON, MAYALL und SANDAGE [13] erhält man nämlich aus der Rotverschiebung, wenn man in die Vergangenheit linear extrapoliert,

$$(5,4 \pm 1,1) \cdot 10^9 \text{ Jahre},$$

was jedenfalls ein oberer Grenzwert ist. Die Deutung der Rotverschiebung mit Hilfe von speziellen Weltmodellen liefert kürzere Zeiten. Für das Alter der festen Erdkruste erhält man dagegen aus radioaktiven Daten [14]

$$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ Jahre},$$

und es ist doch etwas unbefriedigend, dass das Alter der ganzen Welt und die der festen Erdkruste kaum verschieden sein sollen.

LITERATUR

1. Тн. NEUGEBAUER, Acta Physica Ac. Sc. Hung., **4**, 31, 1954.
2. P. S. EPSTEIN, Phys. Rev., **23**, 710, 1924.
3. A. F. ZAHM, J. Franklin Inst., **217**, 153, 1934.
4. M. HEINEMAN, Comm. Appl. Math. NYU., **1**, 3, 1948; 259—273.
5. M. Z. v. KRYWOBLOCKI u. G. SHINOSAKI, Acta Phys. Austr., **10**, 34, 1956.
6. Vgl. z. B. A. PAPAPETROU, Spezielle Relativitätstheorie. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1955. S. 60.
7. F. C. CHAMPION, Proc. Roy. Soc. A, **136**, 630, 1932.
8. L. M. LANGER u. R. J. D. MOFFAT, Phys. Rev., **88**, 689, 1953.
9. D. R. HAMILTON, W. P. ALFORD u. L. GROSS, Phys. Rev., **92**, 1521, 1953.
10. L. DE BROGLIE, La mécanique ondulatoire du photon. Vol. I. Hermann et Cie. Paris 1940.
11. E. SCHRÖDINGER, Proc R. Irish Acad. A, **49**, 135, 1943; L. BASS u. E. SCHRÖDINGER, Proc. Roy. Soc. A, **232**, 1, 1955.
12. M. A. MELVIN, Phys. Rev., **98**, 884, 1955.
13. M. L. HUMASON, N. U. MAYALL u. A. R. SANDAGE, Astron. J., **61**, 97, 1956.
14. Vgl. z. B. F. G. HOUTERMANS, Nuovo Cimento, **10**, 1623, 1953.

К ПРОБЛЕМЕ ЭФФЕКТА ГАБЛА

Т. НАЙГЕБАУЕР

Резюме

В связи с одной из прежних работ исследован вопрос, что должна ли наблюдаваться размазанная картина удаленных спиральных туманностей, если эффект Габла считать — по выводам предыдущей работы — определенным видом рассеяния света. В первой части работы показано на основе теории вероятности, что если имеет место достаточно большое число актов рассеяния на соответственно малые углы, то результирующая размазанность приближается к нулю как $1/\sqrt{n}$. При этом предполагается, что ансамбль рассеивающих частиц ведет себя в соответствие с законами ньютоновской механики. При этом дается сравнение с подобными же условиями при выводе формулы Стокса. Во второй части показано, что в случае релятивистской механики отклонение тем меньше, чем более релятивистски ведут себя частицы, и даже в предельном случае экстремально релятивистских частиц, отклонения в процессе рассеяния света вообще нет. Такие частицы могут быть, например, нейтрино.



DIE BESTIMMUNG DER EIGENSCHWINGUNGEN DER ATOMKERNE AUF GRUND DER STATISTISCHEN KERNTHEORIE

Von

D. KISDI

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen : 1. VIII. 1957)

In der vorliegenden Arbeit wird die Bloch-Jensensche Theorie für den Fall der Nukleonengase verwendet, und es werden die Eigenschwingungen des statistischen Kernmodells bestimmt. Für die Anregungsenergie der Quadrupolschwingung ergibt sich $\varepsilon = 81,2 \text{ MeV } A^{-\frac{1}{2}}$ während empirisch der Wert $\varepsilon = 80 \text{ MeV } A^{-\frac{1}{2}}$ erhalten wurde.

§ 1. Die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen des Nukleonengases

Die Grundlagen der Theorie eines nichtstatischen Elektronengases wurde zuerst von BLOCH [1] ausgearbeitet und später von JENSEN [2] weiterentwickelt. Ausgehend von den hydrodynamischen Grundgleichungen des Elektronengases gelang es JENSEN die Eigenschwingungen eines kugelsymmetrischen Elektronengases im Grundzustand und eines sehr vereinfachten statistischen Atommodells zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird die Bloch—Jensensche Theorie für den Fall der Nukleonengase verwendet und es werden die Eigenschwingungen des statistischen Kernmodells bestimmt.

In diesem Artikel werden die folgenden Bezeichnungen verwendet : es sei Z die Ordnungszahl des untersuchten Atomkerns, N die Zahl der Neutronen, $A = N + Z$ die Massenzahl und $n = (N - Z)/A$ der relative Neutronenüberschuss. Die Nukleonendichte, das heisst die Zahl der Nukleonen in der Volumeneinheit, sei mit ϱ bezeichnet. Die Dichte der Neutronen ist der N/A -maligen Nukleonendichte, die Dichte der Protonen der Z/A -maligen Nukleonendichte gleich, also :

$$\varrho_n = \frac{N}{A}, \quad \varrho_p = \frac{Z}{A} \varrho \quad (1)$$

Der nichtstatische Zustand des Atomkernes wird neben der Nukleonendichte ϱ durch die Strömungsgeschwindigkeit v gekennzeichnet, und wir nehmen an, dass man diese letztere von einem Geschwindigkeitspotential ableiten kann:

$$v = \operatorname{grad} w. \quad (2)$$

Die Grundaufgabe der Hydrodynamik des Nuleonengases ist die Bestimmung der Nukleonendichte ϱ und des Geschwindigkeitspotentials w als Funktion des Ortes und der Zeit. Nach BLOCH können die Grundgleichungen der Hydrodynamik aus dem Variationsprinzip

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0 \quad (3)$$

abgeleitet werden, in welchem die Lagrangesche Funktion L

$$L = M \int \varrho \left\{ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{2} (\text{grad } w)^2 \right\} dv + E \quad (3E)$$

ist. Hier bezeichnet t die Zeit, M die Nukleonemasse und E die Bindungsenergie des Atomkernes. Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall eines vereinfachten Kernmodells, in welchem die Bindungsenergie sich aus der Fermischen kinetischen Energie, aus der von den Kernkräften herrührenden Austauschwechselwirkungsenergie und aus der elektrostatischen Energie der Protonen aufbaut. Es wird daher die Weizsäckersche Korrektion der kinetischen Energie, die Korrelationskorrektion der Wechselwirkungsenergie und die den elektrostatischen Kräften entsprechende Austauschenergie vernachlässigt. Diese Energiekorrekturen spielen aber in der Ausbildung der Bindungsenergie nur eine sekundäre Rolle.

Für die Dichte der Fermischen kinetischen Energie ergibt sich der folgende Ausdruck [3, 4] :

$$U_K = \varkappa_K (\varrho_n^{5/3} + \varrho_p^{5/3}), \quad (4)$$

in welchem

$$\varkappa_K = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{M} \quad (5)$$

ist. Mit Hilfe von (1) kann man U_K durch die Nukleonendichte ϱ und den relativen Neutronenüberschuss n ausdrücken. Da n im allgemeinen eine sehr kleine Zahl ist, werden im folgenden höhere als zweite Potenzen von n vernachlässigt werden. Auf diese Weise ergibt sich für U_K der folgende Ausdruck :

$$U_K(\varrho) = \frac{\varkappa_K}{2^{2/3}} \left(1 + \frac{5}{9} n^2 \right) \varrho^{5/3}. \quad (6)$$

Der Sättigungscharakter der Kernkräfte wird richtig beschrieben, wenn eine einfache Wechselwirkung vom Majorana-Typ zwischen den Nukleonen

vorausgesetzt wird [3, 4]. Für den entfernungsabhängigen Teil der Kernkräfte werde das zentrale Yukawasche Potenzial

$$J(r) = -\gamma \frac{e^{-r/r_0}}{r/r_0} \quad (7)$$

benutzt, in welchem r die wechselseitige Entfernung der zwei Nukleonen und γ eine Konstante mit der Dimension einer Energie ist; r_0 ist ebenfalls eine Konstante, die nach der Yukawaschen Theorie mit der Comptonschen Wellenlänge der π -Mesonen identisch ist. Falls die Masse der π -Mesonen als 285-malige Elektronenmasse genommen wird, ist

$$r_0 = \frac{\hbar}{2\pi M_\pi c} = 1,355 \cdot 10^{-13} \text{ cm.} \quad (8)$$

Die Wechselwirkungsenergie des Atomkerne, welche im Falle der Majorana-Kräfte aus reiner Austauschenergie besteht, kann ähnlicherweise berechnet werden wie die Austauschenergie der Elektronenwolken der Atome, mit der Änderung, dass an die Stelle des Coulombschen Potentials $\frac{e^2}{r}$ das Yukawasche Potential $J(r)$ tritt. Wenn die höheren Potenzen des relativen Neutronenüberschusses n vernachlässigt werden, dann wird der folgende Ausdruck für die Austauschenergiedichte erhalten :

$$U_A(\varrho) = -\frac{\gamma}{4\pi^3 r_0^3} \left[g(\omega) + \frac{2}{3} n^2 h(\omega) \right], \quad (9)$$

in welchem ω eine dimensionslose Grösse ist,

$$\omega = \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{1/3} r_0 \varrho^{1/3}; \quad (10)$$

ferner kennzeichnen g und h die folgenden elementaren transzendentalen Funktionen :

$$g(\omega) = 6\omega^4 - \omega^2 + \frac{1}{4} (1 + 12\omega^2) \ln(1 + 4\omega^2) - 8\omega^3 \operatorname{arc tg} 2\omega \quad (11a)$$

$$h(\omega) = 2\omega^4 - \frac{1}{2}\omega^2 \left(1 + \frac{8}{3}\omega^2 \right) \ln(1 + 4\omega^2). \quad (11b)$$

GOMBÁS hat den Ausdruck U_A für beliebiges n berechnet [3]. (9) wird aus seiner Formel durch Entwicklung nach n erhalten, wenn die Reihe nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird.

Endlich sei der Ausdruck für die elektrostatische Energie der Protone gegeben :

$$E_c = \frac{Ze}{2A} \int \varrho \varphi d\tau, \quad (12)$$

in welchem φ das elektrostatische Potential des Kernes bedeutet :

$$\varphi(\tau) = \frac{Ze}{2A} \int \frac{\varrho(\tau')}{|\tau - \tau'|} dv'. \quad (13)$$

Nach dem obigen ist also die gesamte Bindungsenergie des Kernes

$$E = \int U_K(\varrho) dv + \int U_A(\varrho) dv + \frac{Ze}{2A} \int \varrho \varphi dv. \quad (14)$$

Wird (14) in den Ausdruck der Lagrangeschen Funktion (13b) eingesetzt, dann gelangt man nach Variierung gemäss ϱ und w zu den folgenden Gleichungen :

$$-M \left\{ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{2} (\text{grad } w)^2 \right\} = U'_K(\varrho) + U'_A(\varrho) + \frac{Ze}{A} \varphi, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\text{div}(\varrho \text{ grad } w), \quad (16)$$

in welchem der Strich die Ableitung der Energiedichte nach der Dichte ϱ bedeutet. (15) ist die Bewegungsgleichung des Nukleonengases und (16) die Kontinuitätsgleichung. Diese zwei Gleichungen sind die Grundgleichungen der Hydrodynamik des Nukleonengases, aus welchen die Nukleonendichte ϱ und das Geschwindigkeitspotential w als Funktion des Ortes und der Zeit berechnet werden können.

§ 2. Die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes

In statischen Gleichgewichtszustand des Atomkernes können keine Strömungen auftreten; im Gleichgewichtszustand ist das Geschwindigkeitspotenzial w Null, und die Nukleonendichte ϱ hängt von der Zeit nicht ab. In diesem Fall ist die Lagrangesche Funktion mit der Bindungsenergie identisch, folglich stimmt das Variationsprinzip (3a) mit dem Minimumsprinzip der Energie überein. Da die Bestimmung des Minimums der Energie auch im Falle des vereinfachten Energieausdrückes (14) ein sehr schwieriges mathema-

tisches Problem darstellt, werde die Ritzsche Näherungsmethode angewandt. Als erste Näherung werde die Nukleonendichte im Inneren des Kernes als konstant betrachtet:

$$\left. \begin{array}{ll} \varrho = \frac{3A}{4\pi R^3}, & \text{wenn } r < R, \\ \varrho = 0, & \text{wenn } r > R. \end{array} \right\} \quad (17)$$

Hier bedeutet R den Kernradius, der als ein Variationsparameter betrachtet wird. Aus (14) und (17) ergibt sich für die Bindungsenergie des Kernes der folgende Ausdruck:

$$E(R) = \left[U_K \left(\frac{3A}{4\pi R^3} \right) + U_A \left(\frac{3A}{4\pi R^3} \right) \right] \frac{4\pi R^3}{3} + \frac{5}{3} \frac{Z^2 e^2}{R}. \quad (18)$$

Aus (18) kann jener Wert des Kernradius' R bestimmt werden, bei welchem die Energie $E(R)$ ein Minimum ist. Dieser R -Wert, welcher mit R_0 bezeichnet sei, entspricht dem Gleichgewichtszustand des Kernes; die zum Kernradius R_0 gehörende Energie, welche mit E_0 bezeichnet sei, ist die Bindungsenergie des Kernes im Gleichgewichtszustand. In der Tabelle I sind für einige schwere Atomkerne numerische Werte angegeben, und zwar im Falle eines solchen Parameterwertes γ , für den die berechneten Bindungsenergien am besten mit den Erfahrungswerten übereinstimmen. Dieser Parameter ist $\gamma = 64,47 \text{ MeV}$. In der ersten Spalte der Tabelle steht die Massenzahl, in der zweiten die Ordnungszahl und in der dritten der relative Neutronenüberschuss. Die vierte Spalte der Tabelle enthält den dem Gleichgewichtszustande entsprechenden Kernradius R_0 , die fünfte die entsprechende Dichte $\varrho_0 = \frac{3A}{4\pi R_0^3}$. In der sechsten Spalte steht die zu einem Nukleon gehörende Bindungsenergie, also $\frac{E_0}{A}$, zuletzt, in der siebenten Spalte, ihr empirischer Wert.

Tabelle I

Der Kernradius R_0 in r_0 , die Dichte ϱ_0 in $\frac{1}{r_0^3}$ und die Energie in MeV -Einheiten

A	Z	n	R_0	ϱ_0	$\frac{E_0}{A}$	E_0^{emp}/A
160	64	0,200	3,32	1,043	-8,719	-8,202
192	76	0,208	3,60	0,981	-8,013	-7,910
220	86	0,218	3,83	0,934	-7,431	-7,669
242	96	0,207	3,94	0,946	-7,142	-7,488

Der dem Gleichgewichtszustand der Kernes entsprechende Kernradius und die Bindungsenergiwerte wurden von GOMBÁS in viel exakterer Weise festgestellt und seine Resultate stimmen mit den Erfahrungswerten vielfach besser überein [3, 4, 8, 9]. Die in diesem Paragraph mitgeteilten Rechnungen haben nur approximativen Charakter, mit ihrer Hilfe können jedoch die Eigenschwingungen der Atomkerne verhältnismässig einfach berechnet werden.

§ 3. Die Eigenschwingungen des statistischen Kernmodells

Die Eigenschwingungen der Atomkerne sollen als kleine Perturbationen des statischen Gleichgewichtszustandes behandelt werden. Das Geschwindigkeitspotential w wird dementsprechend als sehr klein angenommen. Die Nukleonendichte und das elektrische Potential seien in der Gestalt

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho_w, \quad \varphi = \varphi_0 + \varphi_w \quad (19)$$

aufgeschrieben, wo ϱ_w im Vergleich zu ϱ_0 eine kleine Dichteperturbation und φ_w das ihr entsprechende Potential ist, das heisst

$$\varphi_w(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{A} \int \frac{\varrho_w(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{v}' . \quad (20)$$

Wenn (19) in die Bewegungsgleichungen (15) und (16) eingesetzt wird und außerdem die zweiten und höheren Potenzen von w und ϱ_w sowie deren Produkte vernachlässigt werden, dann werden folgende Gleichungen erhalten

$$-M \frac{\partial w}{\partial t} = [U''_K(\varrho_0) + U''_A(\varrho_0)] \varrho_w + \frac{Ze}{A} \varphi_w, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \varrho_w}{\partial t} = -\operatorname{div}(\varrho_0 \operatorname{grad} w) . \quad (22)$$

Zur Ableitung dieser Gleichungen wurden die zu dem nichtperturbierten Gleichgewichtszustand (das heisst $w = 0$) gehörenden Bewegungsgleichungen verwendet, welche nach (15) und (16) folgendermassen lauten :

$$U'_K(\varrho_0) + U'_A(\varrho_0) + \frac{Ze}{A} \varphi_0 = 0, \quad \frac{\partial \varrho_0}{\partial t} = 0 . \quad (23)$$

In dem im vorhergehenden Paragraph besprochenen vereinfachten Kernmodell ist die Dichte ϱ_0 im Inneren des Kernes konstant; wenn dies in

Betracht gezogen wird, so wird aus (22) durch Ableitung nach t die folgende Gleichung erhalten :

$$\frac{\partial^2 \varrho_w}{\partial t^2} = -\varrho_0 A \frac{\partial w}{\partial t}. \quad (24)$$

Wird der Laplacesche Operator auf (21) angewendet, so kann mit seiner Hilfe aus (24) $A \frac{\partial w}{\partial t}$ eliminiert werden. Wird noch der Zusammenhang

$$A \varphi_w = -4\pi \frac{Z e}{A} \varrho_w$$

berücksichtigt, so ergibt sich

$$\frac{\partial^2 \varrho_w}{\partial t^2} = v^2 A \varrho_w - 4\pi^2 v_0^2 \varrho_w. \quad (25)$$

Zur Abkürzung seien hier die folgenden Bezeichnungen eingeführt :

$$v^2 = \frac{\varrho_0}{M} [U''_K(\varrho_0) + U''_A(\varrho_0)], \quad v_0^2 = \frac{Z^2 e^2 \varrho_0}{\pi M A^2}. \quad (26)$$

(25) beschreibt die Eigenschwingungen der Atomkerne. Die in der Schwingungsgleichung (25) vorkommenden Größen v und v_0 sind charakteristische Konstante des Atomkernes. In der Tabelle II sind die Werte angegeben, die zu den Massenzahlen 160, 192, 220 und 242 gehören. Zu ihrer Berechnung dienten die in der Tabelle I angegebenen ϱ_0 -Werte. Statt der Frequenz v_0 ist die ihr entsprechende Energie $h\nu_0$ angegeben.

Tabelle II
 v in Lichtgeschwindigkeits-, $h\nu_0$ in MeV-Einheiten

A	Z	v	$h\nu_0$
160	64	0,08033	9,928
192	76	0,07624	9,534
220	86	0,07420	9,183
242	96	0,07218	9,382

Die Konstanten v und v_0 stehen in einfachem Zusammenhang mit der Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der sich in dem Atomkern ausbreitenden Dilatationsschwingungen (Schallschwingungen). Aus der Gleichung (25)

ergeben sich für die Phasen- und Gruppengeschwindigkeit v_f und v_g der Schallschwingungen der Wellenlänge λ die folgenden Ausdrücke:

$$v_f = v \sqrt{1 + \left(\frac{v_0 \lambda}{v}\right)^2}, \quad v_g = \frac{v}{\sqrt{1 + \left(\frac{v_0 \lambda}{v}\right)^2}}, \quad (2)$$

§ 4. Die Berechnung der Eigenfrequenzen der Kernschwingung

Die Gleichung (25) beschreibt die Dilatationsschwingungen der Atomkerne. Diese Gleichung stimmt in ihrer Struktur mit der aus der Quantumechanik wohlbekannten Klein-Gordonschen Gleichung überein: ihre Lösung kann auch mit einer ähnlichen Methode erhalten werden. Es sei die Lösung von (25) in der folgenden Gestalt gesucht:

$$\varrho_w(r, \vartheta, \varphi t) = y(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \sin(2\pi v t). \quad (28)$$

Hier sind mit Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen gekennzeichnet. Für die radiale Funktion $y(r)$ erhält man aus (25) die folgende Gleichung:

$$\frac{d^2 y}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dy}{dr} + \left[\frac{4\pi^2(v^2 - v_0^2)}{v^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y = 0. \quad (29)$$

Es ist zweckmäßig statt r eine neue dimensionslose Veränderliche

$$x = \frac{2\pi}{v} (v^2 - v_0^2)^{1/2} r \quad (30)$$

einzuführen, mit welcher die für y geltende Gleichung die folgende Gestalt annimmt:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] y = 0. \quad (31)$$

Die reguläre Lösung dieser Gleichung ist

$$y = \frac{C}{\sqrt{x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x),$$

wo $J_{l+\frac{1}{2}}$ die Besselsche Funktion und C eine beliebige Konstante ist. Die Dichteperturbation ϱ_w ist also:

$$\varrho_w = \frac{C}{\sqrt{x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \sin(2\pi v t). \quad (32)$$

Die Deformation der Oberfläche des Kernes ist wegen der grossen Oberflächenspannung im Verhältnis zu den Dimensionen des Kernes so klein, dass sie vernachlässigt werden kann; am Rand des Kernes kann die radiale Geschwindigkeit Null genommen werden:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial r} \right)_{r=R_0} = 0. \quad (33)$$

Wenn (21) nach t deriviert und $r = R_0$ eingeführt wird, ergibt sich auf Grund von (33) für die folgende Grenzbedingung:

$$\left(\frac{\partial \varrho_w}{\partial r} \right)_{r=R_0} = 0. \quad (34)$$

Mit Hilfe des Ausdrückes für ϱ_w aus (32) bestimmen sich die Eigenfrequenzen aus der Grenzbedingung (34) durch folgender Gleichung:

$$l J_{l+\frac{1}{2}}(x_l) - x_l J_{l+\frac{3}{2}}(x_l) = 0. \quad (35)$$

in welcher

$$x_l = \frac{2 \pi R_0}{v} (\nu_l^2 - \nu_0^2)^{1/2}. \quad (36)$$

Sind nun die Eigenfrequenzen ν_l bekannt, so können die Anregungsenergien des Atomkernes aus dem wohlbekannten Zusammenhang zwischen Energie und Frequenz der Quantenmechanik

$$\varepsilon_l = h \nu_l = \sqrt{\left(\frac{h v}{2 \pi R_0} \right)^2 x_l^2 + (h \nu_0)^2} \quad (37)$$

berechnet werden.

Für einige l -Werte sind die kleinsten positiven Wurzeln der transzendenten Gleichung (35) in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III

$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$x_0 = 4,49$	$x_1 = 2,08$	$x_2 = 3,34$

Die zu den l -Werten gehörenden Anregungsenergien ε_l sind für die Kerne $^{64}_{160}\text{Gd}$, $^{76}_{196}\text{Os}$, $^{86}_{220}\text{Em}$ und $^{96}_{242}\text{Cm}$ in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV
Die Anregungsenergien in *MeV*-Einheiten

<i>A</i>	<i>Z</i>	E_0 Monopol- schwingung	E_1 Dipol- schwingung	E_2 Quadrupol- schwingung
160	64	18,71	12,35	15,42
192	76	16,84	11,50	14,05
220	86	15,67	10,90	13,17
242	96	15,24	10,91	12,96

§ 5. Diskussion der Resultate

In dem vorigen Paragraph wurden die Anregungsenergien der Monopol-, Dipol- und Quadrupolschwingungen der Atomkerne berechnet. Es ist natürlich schwer zu entscheiden, welche Schwingungsform bei einer gegebenen Kernreaktion angeregt wird. Beim Einfang eines Teilchens können sich im Kern verschiedene Schwingungsformen superponieren. Am einfachsten können noch die bei einem Photonen einfang auftretenden Schwingungen behandelt werden. MARX hat gezeigt, dass durch die Photonen wahrscheinlich die $l = 2$ entsprechende Quadrupolschwingung angeregt wird [10]. Dies bedeutet, dass der Atomkern auf die Photonen der Energie $E_\gamma = E_2$ resonniert. Eine solche Resonanzerscheinung haben STEINWEDEL und JENSEN wirklich beobachtet [11]. Ihre Messungsergebnisse sind in der empirischen Formel

$$\varepsilon_\gamma = 80 \text{ MeV } A^{-\frac{1}{3}}$$

zusammengefasst. Die in der letzten Spalte der Tabelle IV angegebene Anregungsenergien E_2 können in guter Näherung in der Form

$$E_2 = 81,2 \text{ MeV } A^{-\frac{1}{3}}$$

wiedergegeben werden. Der Unterschied zwischen den theoretischen und den empirischen Werten beträgt nur 1,5%. Diese Übereinstimmung kann als sehr gut bezeichnet werden und die Tatsache, dass in der Berechnung kein einziger willkürlicher Parameter vorkommt, hebt noch ihren Wert.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle Herrn Professor P. GOMBÁS seinen aufrichtigen Dank für seine wervollen Ratschläge und seine Unterstützung aussprechen. Fräulein J. MÁGORI, die in der Durchführung der numerischen Rechnungen behilflich war, sei ebenfalls bestens gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. F. BLOCH, Zs. f. Phys., **81**, 363, 1935.
2. H. JENSEN, Zs. f. Phys., **106**, 620, 1937.
3. P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung., **I**, 329, 1952.
4. P. GOMBÁS, Fortschr. d. Phys., **10**, 159, 1957.
5. F. BLOCH, Zs. f. Phys., **57**, 545, 1929.
6. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, § 2, Springer, Wien, 1949.
7. K. NAKABAYASI, Zs. f. Phys., **97**, 211, 1935.
8. P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung., **II**, 223, 1952.
9. P. GOMBÁS, B. MOLNÁR, E. MÁGORI und E. SZABÓ, Acta Phys. Hung., **IV**, 267, 1954.
10. G. MARX, Acta Phys. Hung., **III**, 1, 1953.
11. H. STEINWEDEL, H. JENSEN, Z. Naturf., A, **5**, 413, 1950.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМНЫХ ЯДЕР НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЯДРА

Д. КИШДИ

Р е з ю м е

В этой работе теория Блох—Йензена применена на случай нуклонных газов, и определены собственные колебания статистической модели ядра. Для энергии возбуждения квадрупольного колебания получается выражение $\varepsilon = 81,2 \text{ MeV} \text{\AA}^{-113}$, в то время как эмпирическая формула дает $\varepsilon = 80 \text{ MeV} \text{\AA}^{-113}$.



EINE AXIOMATISIERUNG DER MAXWELLSCHEN THEORIE DES ELEKTROMAGNETISCHEN FELDES

Von

J. I. HORVÁTH

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(Vorgelegt von P. GOMBÁS. — Eingegangen : 9. VIII. 1957)

Zur Axiomatisierung der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes werden die wichtigsten experimentellen Sätze des elektrischen und magnetischen Feldes in geeigneter Weise zusammengestellt, dann wird ein Axiomensystem für die Elektrodynamik angegeben.

§ 1. Einleitung

Die Grundlagenforschung einer physikalischen Theorie hat sowohl eine wissenschaftliche als auch eine didaktische Bedeutung. Ihre wissenschaftliche Bedeutung befindet sich in der Tatsache, dass sich die letzten Grundlagen, bzw. Ausgangspunkte der Theorie durch sie deutlicher erklären lassen. Man kann mit ihrer Hilfe sowohl den Aufbau der Theorie als auch ihre wesentlichen Züge besser erkennen und auch die Gültigkeitsgrenzen der Theorie offensichtlicher festlegen. Das bedeutet aber, dass ein deduktiver Aufbau der Theorie, welchem von theoretischem Standpunkte aus Vorteile zukommen dürften, ohne eine einführende Grundlagenforschung nicht vorgestellt werden kann. Durch die Grundlagenforschung werden aber insbesonders die physikalischen Grundgedanken der Theorie besser hervortreten, so dass ihre Vorteile auch von didaktischem Standpunkte aus nicht bezweifelt werden können. Wir wollen endlich darauf hinweisen, dass die Entwicklung der Theorie dadurch viel übersichtlicher dargelegt werden kann, was den Vorteil hat, dass durch sie ein Lehrgang nicht bloss nicht erschwert, sondern geradezu erleichtert wird.

Eine konsequente Axiomatisierung der Maxwellschen Theorie ist für uns, wenigstens vom modernen Standpunkte aus, nicht bekannt, obwohl sich die verschiedenen Lehrbücher des elektromagnetischen Feldes damit auf irgendeine Weise beschäftigen müssen. Es sind ja die wichtigen Ergebnisse in dieser Richtung aus den Lehrbüchern von GRIMSEHL, GYULAI, MIE, POHL, SIMONYI, SOMMERFELD, STRATTON, usw., sehr wohl bekannt, doch — wie wir das im folgenden zeigen wollen — haben wir noch einige Gesichtspunkte in Betracht zu ziehen.

§ 2. Über die Grundlagenforschung in der Physik

Unter Grundlagenforschung oder Axiomatik versteht man mit HILBERT den Aufbau einer Wissenschaft aus Axiomen, d. h. aus gewissen grundlegenden Sätzen. Wie diese Axiomatisierung im Falle einer physikalischen Theorie durchgeführt werden soll, hat HAMEL bei seiner Axiomatisierung der Mechanik sehr anregend gezeigt.

Von den Axiomen einer physikalischen Theorie verlangt HAMEL vier Eigenschaften :

a) *Vollständigkeit*. Die Axiome sollen zur Errichtung eines Gebäudes der betrachteten Theorie in allen wesentlichen Zügen ausreichen und zwar auf rein logisch-deduktivem Wege.

b) *Widerspruchsfreiheit*. Das Gebäude der abgeleiteten Sätze soll keinen Widerspruch enthalten, was am besten durch die widerspruchsfreien vorausgesetzten mathematischen Hilfsmittel realisiert werden kann.

c) *Unabhängigkeit*. Das heißtt, es sollen nicht zu viele Axiome aufgestellt werden.

d) *Realisierbarkeit*. Wenn es sich um eine physikalische Theorie handelt, verlangen wir noch Realität, d. h. Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Axiome der Maxwellschen Theorie müssen, ebenso wie die Newtonschen Axiome der Mechanik, auf der Erfahrung beruhen, genauer gesagt, auf der Zusammenfassung des gesamten Erfahrungskomplexes in eine stark vereinfachte und idealisierte Form. Das bedeutet, dass unsere Axiome viel abstrakter und mathematisch generalisierter werden, als das, was man mit Spulen, Drähten und Zeigerinstrumenten unmittelbar misst. Trotzdem werden sie ebenso wie die mechanischen Axiome, nur eine Zusammenfassung mannigfachster Erfahrungen sein.

§ 3. Die experimentellen Grundlagen der Maxwellschen Theorie

Bei der Entwicklung der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes wollen wir als Ausgangspunkt die Voraussetzung wählen, dass das elektromagnetische Feld durch elektrische Ladungen erzeugt wird, für deren Existenz, räumliche Verteilung und Bewegungszustand als gegebene experimentelle Tatsachen angesehen werden können.

Diese Voraussetzung scheint auf den ersten Augenblick ganz natürlich zu sein und man könnte glauben, dass ihre ausdrückliche Betonung überflüssig sei. Doch werden wir gleich sehen, dass diese Voraussetzung — insbesondere wenn wir sie so an die Spitze unserer Axiomatisierung stellen wollen — bei einem konsequenten Ausbau der Theorie von mehreren Standpunkten aus eine sehr wesentliche und grundlegende Rolle spielen wird.

Erstens müssen wir uns hüten, die Ladung irgendwie definieren zu wollen oder ihr durch eine Willkürart eine abgeleitete Dimension zuzuschreiben. Anderseits sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass wir auch die Möglichkeit hätten von einer anderen grundlegenden Voraussetzung auszugehen*. Weiterhin sei eine Aufmerksamkeit der Tatsache entgegengebracht, dass die elektrische Ladung eine von den mechanischen Größen unabhängige und wesentlich verschiedene Größe bedeutet, deswegen wir ihr, als einer über die Mechanik hinausgehenden Gegebenheit, eine eigene Dimension und Einheit Q zuschreiben wollen.** Das bedeutet aber, dass man auf Grund unserer and die Spitze gestellten Grundannahme, gleichwie auf Grund unserer obigen Überlegungen eindeutig auf ein für die Theorie natürliches Dimensionssystem schliessen kann.

Das Vorhandensein des durch elektrische Ladungen erzeugten elektromagnetischen Feldes wird dadurch berücksichtigt, dass durch die ponderomotorische Kraftwirkung des Feldes der Bewegungszustand der Ladungen beeinflusst wird. Durch seine ponderomotorische Kraftwirkung wird durch das Feld eine Arbeit ausgeführt. Die Arbeitsfähigkeit des Feldes wollen wir als die Energie des Feldes betrachten.

Es ist ja wohl bekannt, dass dem Feld neben seiner Energie auch ein Feldimpuls hinzugeschrieben werden kann, was sich die reale Existenz des Feldes nachprüfen lässt, obwohl es nicht zu bezweifeln ist, dass das Feld für kein reines mechanisches System im Sinne der klassischen Mechanik betrachtet werden kann.

Das durch ruhende Ladungen erzeugte Feld werden wir das *elektrische Feld* nennen. Das elektrische Feld übt einerseits eine *ponderomotorische Kraftwirkung* auf die Ladungen aus, anderseits hat es eine *Influenzwirkung* auf die auf einem Leiter verteilten Ladung, und sie lässt sich quantitativer Weise durch diese beiden Eigenschaften charakterisieren. Das bedeutet aber, dass zu einer vollkommenen Charakterisierung des Zustandes des elektrischen Feldes zwei Zustandsgrößen nötig sind, die seine *Intensität* und seinen *Energierzustand* angeben.

Die beweglichen Ladungen, bzw. die stromdurchflossenen Leiter erzeugen auch ein Feld von einer dem elektrischen wesentlich verschiedenen Art, das

* Neuerdings wurde z. B. von INFELD und PLEBANSKI [3] eine konsequente Theorie des elektromagnetischen Feldes entwickelt, in welcher Theorie a priori das Feld eingeführt, und die Ladung als eine Folge des Vorhandenseins des Feldes betrachtet wurde.

** Die Einführung einer eigenen Einheit für die elektrische Ladung wird dadurch erleichtert, dass für sie in der Natur eine natürliche Einheit, nämlich die bekannte universelle Ladung des Elektrons existiert. Nachdem in der klassischen Maxwell'schen Theorie die atomistische Natur der Elektrizität nicht berücksichtigt wird, wollen wir als Ladungseinheit die im praktischen Massensystem festgesetzte Einheit, das Coulomb, verstehen, in der sich die Elektronenladung e durch $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, ausdrücken lässt.

Zugleich wollen wir festlegen, dass wir neben der elektrischen Ladung als mechanische Einheiten für Länge, Masse und Zeit das Meter (M), die Kilogramm-Masse (K), bzw. die Sekunde (S) benutzen werden. Unsere vier Einheiten MKSQ legen uns lediglich ein für die Theorie besonders bequemes Dimensionssystem, das sog. Giorgi-Sommerfeldsche System fest.

auf andere bewegliche Ladungen und stromdurchflossene Leiter von der Wirkung des elektrischen Feldes verschiedenartige und von den Verhältnissen abhängend anziehende oder abstossende Wirkung ausübt. Es ist von der experimentellen Physik aus bekannt, dass das Feld der stromdurchflossenen Leiter in speziellen Fällen, z. B. im Falle der Spulen, mit dem Feld eines Stabmagneten übereinstimmt. Deswegen wollen wir dieses von den beweglichen Ladungen, bzw. stromdurchflossenen Leitern erzeugte Feld *magnetisches Feld* nennen.

Das magnetische Feld wird gemäss der historischen Entwicklung in der Experimentalphysik üblicher Weise als das Feld von Magneten eigenführt. Diese Methode ist auch in den besten theoretischen Lehrbüchern gebräuchlich, doch kann sie uns bei einer Axiomatisierung der Theorie nicht befriedigen. Es muss nämlich in diesem Falle letzten Endes vorausgesetzt werden, dass das magnetische Feld von Magnetpolen erzeugt werde, bzw. dass die ponderomotorische Kraftwirkung des magnetischen Feldes mit Hilfe von Magnetpolen durchgeführt werde. Das bedeutet aber einige grundlegende Schwierigkeiten. Einerseits ist es noch nicht gelungen, die reale Existenz der Magnetpole experimentell nachprüfen zu können, was so viel bedeutet, dass der Inbegriff der Magnetpole nur eine fiktive Grösse ist. Andererseits, wenn wir bei der Definition des magnetischen Feldes diesen Weg verfolgen wollten, hätten wir versuchen müssen die Äquivalenz der Magnetstäbe mit den Spulen zu erklären, was im Rahmen einer reinen phänomenologischen Theorie nicht konsequenter Weise durchgeführt werden kann. Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass die Benutzung der Magnetpole sowohl bei der Definition der Erzeugung des magnetischen Feldes als auch bei der Definition der Ausmessung von demselben — nachdem wir vorausgesetzt haben, dass das elektromagnetische Feld durch die elektrischen Ladungen erzeugt wird — auch vom logischen Standpunkte aus inkonsistent wäre. Wir müssen also das Vorhandensein und den Zustand eines magnetischen Feldes mit Hilfe der stromdurchflossenen Leiter, bzw. mit Hilfe bewegter Ladungen nachprüfen.

Der Zustand des magnetischen Feldes lässt sich durch seine *ponderomotorische Kraftwirkung* und durch seine *Magnetisierungsfähigkeit* festlegen. Deswegen wird der Zustand des Feldes durch zwei Zustandsgrössen charakterisiert, die die *Intensität* und den *Erregungszustand* des Feldes angeben.

a) *Die elektrische Feldstärke.* Das elektrische Feld übt auf die geladenen Körper infolge seiner Ladung eine ponderomotorische Kraftwirkung aus. Die auf einem Probekörper mit der Ladungseinheit wirkende mechanische Kraft nennt man elektrische Feldstärke \mathfrak{E} , die ihrer Definition gemäss ein Vektor ist, mit der Dimension

$$[\mathfrak{E}] = \frac{\text{Kraft}}{\text{Ladung}} = \frac{\text{Newton}}{\text{Coulomb}}.$$

Die Gesamtheit aller Kurven, deren Tangenten an allen ihren Punkten mit der elektrischen Feldstärke gemeinsame Richtung haben, nennt man *elektrische Feldlinie*, oder ehedem *elektrische Kraftlinie*.

Wir betrachten sodann das zwischen zwei Punkten A und B längs der Kurve S erstreckte Liniensintegral

$$U = \int_A^B \mathfrak{E} d\tilde{s} \equiv \int_A^B E_s ds. \quad (3,1)$$

Es ist offensichtlich, dass U die Arbeit angibt, die durch die Ladungseinheit ausgeführt wird, wenn sie längs der Kurve S von dem Punkt A bis B zu verschoben wird. Die so eingeführte skalare Grösse wollen wir nach der in der Experimentalphysik üblichen Definition *elektrische Spannung* nennen, da sie die Dimension

$$[U] = \frac{\text{Newton} \cdot M}{Q} = \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}} = \text{Volt}$$

besitzt. Ist das Linienintegral über eine geschlossene Kurve S erstreckt:

$$U = \oint_S E_s ds, \quad (3,2)$$

dann wird es als *elektrische Ringspannung*, oder der alten in der Experimentalphysik auch heute noch üblichen, jedoch irreführenden Terminologie nach, als *elektromotorische Kraft* genannt.

b) *Der Erregungsvektor des elektrischen Feldes.* Bringen wir in die Nähe einer Ladung einen metallischen Körper, so zeigt sich der Leiter, so lange er sich im elektrischen Feld befindet, geladen. Diese Erscheinung wird *Influenz* genannt, die dabei auftretenden Ladungen des Metallkörpers heissen *Influenzladungen*.

Um die Influenzfähigkeit des elektrischen Feldes bestimmen zu können, wollen wir vor allem den folgenden wichtigen Versuch beachten: wir bringen ein Probekoppelplättchen an die betrachtete Stelle des Feldes und untersuchen die erhaltenen Influenzladungen, wenn die beiden Plättchen an einer und derselben Stelle des Feldes bei verschiedener Lage ihrer Ebene getrennt werden. Die Ladung der beiden Hälften wird ausserhalb des Feldes mit einer geeigneten Methode bestimmt. Es zeigt sich, dass die Richtung der Plättchenebene im Augenblick der Trennung sehr wesentlich ist. Die grösste Aufladung bekommt man, wenn die Plättchen senkrecht auf die Feldrichtung stehen. Stehen die Plättchen unter einem Winkel, so ist die Ladung kleiner, stehen sie parallel der Feldrichtung, so ist die Ladung Null.

Diese Versuchsergebnisse zeigen ausdrücklich, dass man die beobachtete influierte Ladung als den Fluss eines Vektors \mathfrak{D} durch das Doppelplättchen auffassen kann:

$$e = \int_F D_n df. \quad (3,3)$$

Diesen Vektor \mathfrak{D} werden wir den *Erregungsvektor des elektrischen Feldes*, oder der früheren Terminologie nach den *dielektrischen Verschiebungsvektor* nennen. Es ist offensichtlich, dass die Dimension des Erregungsvektors seiner Definition nach

$$[\mathfrak{D}] = \frac{\text{Ladung}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Meter}^2}$$

sein wird.

Es lässt sich mit Hilfe der oben skizzierten Methode auch nachweisen, dass der Erregungsvektor auch von der elektrischen Feldstärke abhängt, d. h. $\mathfrak{D}=\mathfrak{D}(\mathfrak{E})$ ist. Diese Abhängigkeit ist für das Medium, in dem das elektrische Feld erzeugt wurde, charakteristisch.

Indem wir überall der Richtung von \mathfrak{D} folgen, durchlaufen wir eine sog. Erregungs-, oder \mathfrak{D} -Linie des Feldes.

Die Richtung des Erregungsvektors wird durch die Richtung der Erregungslinien festgestellt. Deswegen setzt man zur Eindeutigkeit voraus, dass die Erregungslinien von den positiven Ladungen ausgehen und dass sie an den negativen Ladungen enden; die positiven Ladungen sind die Quellenpunkte und die negativen die Sinkenpunkte für die Erregungslinien.

Das Integral an der linken Seite der Gl. (1,3) gibt anschaulich die Anzahl der durch die Fläche F in der Normalenrichtung hindurchgehenden Erregungslinien an. Um den Erregungszustand des Feldes mit Hilfe des Erregungsliniensbildes auch quantitativ charakterisieren zu können, wollen wir die Vereinbarung machen, dass der Fluss der von einer punktförmigen Quelle mit der Ladung e ausgehenden Erregungslinien durch eine beliebige, die Quelle umschliessende geschlossene Fläche F mit der Ladung der Quelle übereinstimmen soll:

$$\oint_F D_n \, df = e, \quad (3,4)$$

wo wir voraussetzen wollen, dass die positive Normalenrichtung der Fläche nach aussen gerichtet wird. Somit ist aber der Erregungszustand des elektrischen Feldes durch das Erregungsliniensbild schon vollkommen charakterisiert, nämlich, die Erregungsliniendichte in dem Raum hängt nur von dem Erregungsgrad des Feldes, d. h. von der Stärke der Quellen ab.

Gemäss unserer grundlegenden Voraussetzung soll die räumliche Verteilung der Ladungen a priori festgestellt werden. Das bedeutet analytisch, dass die Ladungsdichte, d. h. die auf die Volumeneinheit bezogene spezifische Ladung, als Funktion der Raum- und Zeitkoordinaten a priori vorgeschrieben ist: $\varrho = \varrho(x_1, x_2, x_3; t)$. Damit lässt sich die in einem endlichen Volumen Ω vorhandene Ladung e durch das Integral

$$e(t) = \int_{\Omega} \varrho(x_1, x_2, x_3; t) d^3x \quad (3,5)$$

darstellen. Nun lässt sich die Gl. (3,4) im Falle einer kontinuierlichen Ladungsverteilung mit Hilfe von (3,5) in der Form

$$\oint_F D_n df = \int_{\Omega} \varrho d^3x \quad (3,6)$$

schreiben.

c) *Leitungsstrom, Eregungsstrom und Gesamtstrom.* Die in einem Leiter durch den Querschnitt des Leiters, in der Zeiteinheit hindurchtretende Elektrizitätsmenge nennt man die *Leitungsstromstärke*, oder die *Intensität des Leitungsstromes*, sie ist eine skalare Grösse mit der Dimension :

$$[I] = \frac{\text{Ladung}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Secunde}} = \text{Ampère}.$$

Statt der Leitungsstromstärke, die in der Experimentalphysik, bzw. in der Technik eine fundamentale Rolle spielt und im allgemeinen einfach *Stromstärke* genannt wird, pflegt man in der Maxwellschen Theorie die sog. *Leitungsstromdichte* einzuführen, die in der Zeiteinheit durch die zur Stromrichtung senkrechte Flächeneinheit hindurchgehende Summe der Ladungs menge bezeichnet ; ihre Dimension ist

$$[i] = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Fläche} \cdot \text{Secunde}} = \frac{\text{Ampère}}{\text{Meter}^2}.$$

Es ist ja auf Grund der beiden obigen Definitionen offensichtlich, dass die Leitungsstromstärke eben den Fluss der Leitungsstromdichte angibt :

$$I = \int_F i_n df. \quad (3,7)$$

Die Kurven, deren Tangenten in allen ihren Punkten in die Richtung der Leitungsstromdichte weisen, nennt man *Stromlinien*, genauer gesagt *Leitungsstromlinien*. Die Stromlinien, wie das in der Experimentalphysik wenigstens im Falle der Gleichströme üblich ist, laufen immer durch die Leiter und bilden einen geschlossenen Stromkreis. Doch müssen wir von einem elektrischen Strom auch dann sprechen, wenn z. B. in dem Stromkreis auch Kondensatoren eingeschaltet sind (im Falle der Wechselströme), wo es doch offensichtlich ist, dass in diesem Falle ein Leitungsstrom nicht existieren kann ; nämlich er kann durch die Isolatorenschicht der Kondensatoren nicht durchfliessen. Um den Inbegriff der geschlossenen Stromkreise auch für solche Fälle retten zu können, müssen wir voraussetzen, dass die Stromkreise durch die Isolatoren durch eine eigene Stromart geschlossen werden.

Die Dichte des in den Isolatoren auftretenden Stromes lässt sich ihrem Dimensionscharakter nach mit dem Zeitderivat des Erregungsvektors identifizieren, da

$$[\dot{\mathfrak{D}}] = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Meter}^2 \cdot \text{Sekunde}}$$

besteht. Diese Stromart werden wir die *Erregungsstromdichte*, oder nach der früheren Terminologie die *Verschiebungsstromdichte* nennen, ohne dass sie im allgemeinen mit irgendeiner realen Ladungsbewegung verbunden sei. Doch lässt sich die Existenz des Erregungsstromes nicht bezweifeln, da experimental leicht nachweisbar ist, dass durch den Erregungsstrom, ebenso wie durch den Leistungsstrom, ein Magnetfeld erzeugt wird. Die Erregungsstromdichte wurde von MAXWELL in die Theorie des elektromagnetischen Feldes eingeführt und es ist nicht zweifelhaft, dass diese Ansicht bei der Entwicklung seiner Theorie eine der wichtigsten war.

Wir müssen aber noch darauf hinweisen, dass in der Natur weder vollkommene Leiter, noch vollkommene Isolatoren existieren, so dass in der Wirklichkeit im Falle der besten Leiter im allgemeinen neben dem Leistungsstrom auch Erregungsstrom und im Falle der besten Isolatoren neben dem Erregungsstrom auch Leistungsstrom auftreten wird, obwohl in vielen Fällen die eine Stromart neben der anderen vernachlässigt werden kann. Deswegen werden wir im allgemeinen die sog. *Gesamtstromdichte*

$$\mathfrak{E} = i + \mathfrak{D} \quad (3,8)$$

einführen.

d) *Der magnetische Induktionsvektor.* Wie erst von OERSTED erkannt wurde, ist ein stromdurchflossener Leiter immer von einem magnetischen Feld umgeben. Die Intensität dieses magnetischen Feldes wollen wir mit Hilfe einer kleinen Mess-spule ausmessen, die von einem Leistungsstrom mit angegebener Intensität durchflossen ist. Legt man die Mess-spule an verschiedene Orte des Feldes, dann wird es sich beobachten lassen, dass sich die Achse der Mess-spule an jedem Ortspunkte des Magnetfeldes in eine bestimmte Richtung einstellen wird. Die Richtung der Mess-spulenachse wird definitionsmässig so festgestellt, dass der Strom die positive Richtung der Achse im Sinne des Uhrzeigers herumfliessen soll (Rechtsschraubenregel). Falls die Achse der Mess-spule senkrecht auf ihre Richtung verschoben wird, dann entsteht ein rückführendes Drehmoment. Es lässt sich experimentell beweisen, dass dieses rückführende Drehmoment M (jedesmal wenn alle linearen Ausdehnungen der Mess-spule vernachlässigt werden können) von der speziellen Form der Mess-spule unabhängig ist und nur von der Grösse der Stromdurchflossenen Fläche F der Mess-spule, sowie von der Intensität des die Spule durchflossenen Leistungsstromes I abhängt, d. h.

$$M = B \cdot F \cdot I$$

ist, wo B einen für das Magnetfeld charakteristischen Proportionalitätsfaktor bezeichnet.

Zur Charakterisierung der Intensität des Magnetfeldes wollen wir den Vektor \mathfrak{B} einführen, dessen Richtung mit der Richtung der Mess-spulenachse übereinstimmt und der den absoluten Wert

$$B = \frac{M}{F \cdot l}$$

hat. Den Vektor \mathfrak{B} werden wir den *magnetischen Induktionsvektor* nennen.

Um die Dimension des magnetischen Induktionsvektors bestimmen zu können, müssen wir uns auf die Dimension des Drehmomentes erinnern, die nach ihre mechanischen Definition

$$[M] = \text{Newton} \cdot \text{Meter}$$

ist; floglich

$$[\mathfrak{B}] = \frac{\text{Newton} \cdot \text{Meter}}{\text{Ampère} \cdot \text{Meter}^2} = \frac{\text{Newton} \cdot \text{Meter}}{\text{Coulomb}} \cdot \frac{\text{Secunde}}{\text{Meter}^2} = \frac{\text{Voltsekunde}}{\text{Meter}^2}$$

wird.

Wir wollen jetzt darauf nur hinweisen, dass sich das magnetische Feld auch mit Hilfe des Cottonschen Magnetometers ausmessen lässt. Wenn man den magnetischen Induktionsvektor auf Grund der mit Magnetometer durchgeföhrten Messung definiert, lässt sich unmittelbar einschén, was übrigens auch aus der obigen Definition folgt, dass der Induktionsvektor diejenige ponderomotorische Kraft bedeutet, welche ein gerader Stromleiter von der Längeneinheit mit der Leistungsstromeinheit durchflossen in einem magnetischen Feld erfährt. Endlich, wenn auch der Inbegriff der Magnetpolen eingeföhrt würde, könnte man zeigen, dass \mathfrak{B} die auf die Magnetpoleneinheit wirkende ponderomotorische Kraft bedeutet.

Die Kurven, deren Tangenten an allen ihren Punkten in die Richtung des Induktionsvektors zeigen, nennt man *magnetische Feldlinien*, oder einfach *Induktionslinien*. Die Anzahl der durch eine beliebige Fläche F in der Flächennormale hindurchgehenden Induktionslinien, d. h. das Flächenintegral des Induktionsvektors

$$\Phi = \int_F B_n df$$

wollen wir den *Induktionsfluss* nennen.

Es sei ein Elektromagnet mit einem verlängerten Eisenkern vertikal aufgestellt. Auf seiner oberen Ende trägt er einen Quecksilbernapf, und der verlängerte Eisenkern ist von einem Quecksilberring umgeben. Ein Drahtbügel ist mit einer kleinen in seiner Mitte angebrachten Spize so in den Quecksilbernapf auf das Ende des Eisenkerns gesetzt, dass seine beiden Enden in den Quecksilberring eintauchen. Der Eisenkern dient als eine Stromzuführung zu dem Drahtbügel, der Quecksilberring als die andere. Leitet man einen Strom hindurch, so geht er durch die beiden vertikalen Drähte des Bügels in gleicher Richtung und sie erfahren in dem magnetischen Feld des Elektromagnets zwei entgegengesetzte gerichtete Kräfte, die zusammen ein Drehmoment bilden. Infolgedessen rotiert der Bügel dauernd, solange der Strom geschlossen ist. Den kleinen Apparat nennt man einen unipolaren Motor.

In einem solchen Rotationsapparat gewinnt man bei jeder Umdrehung eine Arbeit, die als A bezeichnet wird. Um sie zu berechnen, bestimmen wir die an einem Linienelement $d\hat{s}_1$ des Leiters während einer kleinen Zeit dt gewonnene Arbeit dA und summieren über alle Linienelemente des bewegten Leiterstückes und über alle Zeitelemente der Dauer einer Umdrehung. Die Stromstärke in dem rotierenden Leiterstück sei gleich I und der Induktions-

vektor an der Stelle des Linienelementes $d\hat{s}_1$ im betrachteten Moment gleich \mathfrak{B} , dann ist die an $d\hat{s}_1$ angreifende Kraft $d\hat{\mathcal{F}} = I(d\hat{s}_1 \times \mathfrak{B})$. Ist nun der während der Zeit dt zurückgelegte Weg gleich $d\hat{s}_2$, so berechnet sich

$$dA = Id\hat{s}_2 (d\hat{s}_1 \times \mathfrak{B}) = I\mathfrak{B} (d\hat{s}_2 \times d\hat{s}_1) = I\mathfrak{B} d\hat{\mathfrak{f}} = IB_n df,$$

wo B_n die in der Richtung des Flächenelementes $d\hat{\mathfrak{f}} = (d\hat{s}_2 \times \hat{s}_1)$ zeigende Komponente von \mathfrak{B} bezeichnet und $(d\hat{s}_2 \times d\hat{s}_1)$ das von $d\hat{s}_1$ während der Zeit dt überstrichene Flächenelement ist. Demnach ist die bei konstanter Stromstärke I während einer ganzen Umdrehung gewonnene Arbeit nach der Definition des Induktionsflusses

$$A = I \int_F B_n df = I \cdot \Phi. \quad (3,10)$$

In dieser Formel bedeutet die Fläche F , über welche das Integral zu nehmen ist, das von dem ganzen bewegten Stromleiter während einer vollen Umdrehung überstrichene Flächenstück bezeichnet.

Würde das Leiterstück während einer Umdrehung eine ringgeschlossene Oberfläche beschreiben, in deren Innern sich der ganze Elektromagnet befände, so würde der Kraftfluss auf der einen Seite in diese Oberfläche eintreten und auf der anderen Seite aus ihr austreten, d. h. es wäre $\Phi = 0$.

Es gilt also der sehr wichtige allgemeine Erfahrungssatz, dass, wenn in einem magnetischen Feld ein von einem konstanten Strom durchflossenes Leiterstück um eine Achse in der Weise rotiert, dass es bei jeder Umdrehung eine vollkommene geschlossene Fläche beschreibt, so ist die an ihm gewonnene Arbeit im ganzen Null. Das bedeutet aber, dass der Gesamtwert des magnetischen Kraftflusses durch irgendeine geschlossene Oberfläche stets Null ist

$$\oint B_n df = 0. \quad (3,11)$$

Diese Festsetzung pflegt man als das *Fundamentalgesetz der Intensität des magnetischen Feldes* zu bezeichnen.

e) *Der magnetische Erregungsvektor.* Ein Stück Eisen wird in dem magnetischen Feld eines Stromes magnetisiert. Steckt man in eine zylindrische Spule einen Eisenstab und leitet man einen Strom durch die Spule, so wird der Stab durch das homogene Feld in der Spule magnetisiert. Auf diese Weise bekommt man die kräftigsten Magnete, die es gibt, weil Eisen besonders stark magnetisierbar ist. Die Magnetisierungsfähigkeit des Feldes wird auch für den magnetischen Zustand des Feldes charakteristisch sein, weswegen sie bei der Beschreibung des Feldes benutzt werden kann.

Um ein Mass für den magnetischen Zustand an jeder Stelle des Feldes zu bekommen, betrachtet man an der betreffenden Stelle ein Gebiet, welches

so klein ist, dass man das Feld in ihm innerhalb der Fehlergrenzen der Rechnung als homogen ansehen kann. Aus diesem Gebiet sondert man ein dünnes Röhrchen in der Richtung des Feldes aus. Denkt man sich dann außerhalb des Feldes ein Solenoid aufgestellt, welches dieselbe Form und dieselbe Richtung hat, wie das dünne Röhrchen und denkt man sich um dieses Solenoid einen Strom von solcher Stärke kreisen, dass in seinem Innern eine genaue Kopie des betrachteten Feldes entsteht, so gibt die Stromdichte auf dem Solenoid den Zahlenwert der Erregung und die Richtung der Solenoidenachse die Richtung des Feldes an. Die Messung der magnetischen Erregung kann tatsächlich durch Kompensation durchgeführt werden. Man führt ein Solenoid in das Feld ein, stellt seine Achse in die Richtung des Feldes und regularisiert den es umkreisenden Strom so, dass das Feld im Innern des Solenoides gerade zu Null kompensiert wird, was man mit Hilfe eines geeigneten Magnetoskops erkennen kann.

Stellen wir das Solenoid so her, dass wir einen dünnen isolierten Draht in gleichmässigen engen Windungen auf einem Zylinder aufwickeln, und schicken wir einen Strom hindurch, so berechnet sich die Erregung des magnetischen Feldes in dem Solenoid als

$$H = I \cdot n = I \frac{N}{l}, \quad (3,12)$$

wo N die Zahl der Windungen, l die Länge des Solenoides, $n = N/l$ die Zahl der Windungen pro Längeneinheit und I den Strom in den einzelnen Windungen bezeichnet. Die Grösse $I \cdot N$ wird als die *Ampèrewindungszahl* bezeichnet.

Zur analytischen Charakterisierung der Erregung des Feldes wollen wir den Vektor \mathfrak{H} einführen, dessen Richtung mit der Solenoidenachse übereinstimmt und der den absoluten Wert $I \cdot n$ hat. Den Vektor werden wir den magnetischen *Erregungsvektor*, oder der früheren (unglücklicher Weise irreführenden) Terminologie nach die *magnetische Feldstärke* nennen. Seine Dimension lässt sich unmittelbar von der Gl. (3,12) ablesen:

$$[\mathfrak{H}] = \frac{\text{Ampèrewindungszahl}}{\text{Meter}}.$$

Wenn ein gerader stromdurchflossener Draht von einem weiten koaxialen Hohlzylinder umgeben ist, der als Rückleiter dient (der also den entgegengesetzten Strom führt wie der Draht), so wird das magnetische Feld, des Stromes durch den Hohlzylinder scharf begrenzt, d. h. nach aussen ist es Null. Wenn der innere Leiter ebenfalls ein Hohlzylinder wäre, so würde das Feld auch in seinem Innern Null sein. Nur in dem Raum zwischen den beiden Hohlzylindern ist eine magnetische Erregung vorhanden, die *Erregungslinien* — d. h. die Kurven, deren Tangenten an allen ihren Punkten in der Richtung des Erregungsvektors zeigen — laufen als konzentrische Kreise um die Achse herum. Es seien nun einige Feldlinien durch ein sehr dünnes, torroidförmiges Solenoid, dessen Achse ein Kreis K_r mit dem Radius r ist, ausgesondert. Die genau gleiche magnetische Erregung, die längs der Feldlinien eine Konstante H ist, lässt

sich in dem Innern des torroidförmigen Solenoides auf Grund der Definition der magnetischen Erregung offensichtlich dann erzeugen, wenn die Amperwindungszahl im Falle des Solenoides eben mit dem in den Kabeln geflossenen Strom I identisch ist, da in diesem Falle $H = I/2\pi r$ wird. Das bedeutet aber zunächst, dass das Linienintegral von \vec{H} längs dem Kreise K_r eben die Intensität des durch die mit dem betrachteten Kreise begrenzte Fläche durchflossenen Stromes I angibt:

$$\oint_{K_r} H_s ds = 2\pi r \cdot H = I.$$

Es lässt sich nun einfach einsehen und mit Hilfe der sog. Rogowskischen Spule auch experimentell nachweisen, dass dieser Zusammenhang auch in allgemeinen gültig ist, d. h.

$$\oint_S H_s ds = I, \quad (3,13)$$

oder gemäss der Gl. (3,7) auch

$$\oint_S H_s ds = \int_F i_n df \quad (3,14)$$

ist, wo F die durch die Kurve S begrenzte Fläche bezeichnet.

f) *Das Faradaysche Induktionsgesetz.* Bei der Entdeckung der Induktionswirkungen wurde von FARADAY beobachtet, dass in einem geschlossenen Leiter eine induzierte Ringsspannung immer dann erzeugt wird, wenn sich der Induktionsfluss, d. h. die Induktionslinienzahl des magnetischen Feldes durch die umschlossene Fläche verändert. Der Wert der induzierten Ringsspannung ist gleich der zeitlichen Änderung des Induktionsflusses.

Das wohlbekannte allgemeine *Induktionsgesetz* kann in der folgenden Form ausgesprochen werden: Die in einem geschlossenen Leiter S zu beobachtende elektrische Ringsspannung ist gleich der zeitlichen Änderung des ganzen Induktionsflusses des magnetischen Feldes durch die von dem Leiter umschlossene Fläche F :

$$\oint_S E_s ds = - \frac{d}{dt} \int_F B_n df.$$

Das Vorzeichen wird durch die Lenzsche Regel festgelegt: Wenn sich der magnetische Induktionsfluss in einem geschlossenen Drahtring, oder in einer leitend geschlossenen Spule zeitlich ändert, so entsteht ein Induktionsstrom immer in dem Sinne, dass das mit ihm verbundene Magnetfeld die zeitliche Änderung des Induktionsflusses in der von dem Ring oder von der Spule umschlossenen Fläche aufzuhalten sucht.

§ 4. Das Axiomensystem der Maxwell'schen Theorie

Im vorhergehenden haben wir versucht die wichtigsten experimentellen Tatsachen, ebenso die bekannten Sätze des elektrischen und magnetischen Feldes ohne die Anforderung der Vollständigkeit zusammenzustellen, die als Grundlage der Theorie des elektromagnetischen Feldes angenommen werden können. Doch haben wir uns mit den Eigenschaften der materiellen Medien, in welchen das elektromagnetische Feld erzeugt wird, nicht beschäftigt. Unserer Meinung nach sind aber diese Tatsachen soweit allbekannt, dass sie vor der Axiomatisierung der Theorie nicht eingehend wiederholt zu werden brauchen.

Die Axiome verknüpfen Begriffe miteinander. Die Begriffe aber müssen sich aus den Beziehungen selbst erklären; d. h. die Axiome sind implizite Definitionen der in ihnen enthaltene Begriffe. Die vierte Hamelsche Forderung, nötigt uns, den benutzten Begriffen nachher eine physikalische Realität zuzuschreiben. Das wollen wir vor allem dadurch sichern, dass wir einerseits für die Messung der durch die Axiome eingeführten Größen gleich auch ein, manchmal wenigstens prinzipielles Messverfahren angeben werden, andererseits dass wir verlangen wollen, die zum Axiom dienenden Sätze wenigstens in speziellen Fällen auch experimentell nachweisen zu können.

Die Axiome der Maxwell'schen Theorie wollen wir in fünf Gruppen einreihen, die eines nach dem anderen als *die Erzeugungssaxiome (E), das Existenzaxiom (Ex), die Zustandsaxiome (Z) die Verknüpfungsaxiome (V) und die Materialaxiome (M)* bezeichnet werden:

Axiom E. I. Das elektromagnetische Feld wird durch die elektrischen Ladungen und durch die elektrischen Ströme erzeugt.

Axiom E. II. A. Die elektrischen Ladungen sind a priori Gegebenheiten, die sich durch eine kontinuierliche Funktion $\varrho(x; t)$, d. h. durch ihre Dichtefunktion beschreiben lassen.

Axiom E. II. B. Es gibt zwei und nur zwei verschiedene Arten der elektrischen Ladungen, die in jeder Beziehung ein genau entgegengesetztes Verhalten zeigen.

Definition. Man unterscheidet die beiden Arten von Ladungen durch die Namen »positiv« und »negativ«.

Die Dimension der elektrischen Ladung ist das Coulomb.

Die Definition des Messverfahrens. Die Einheit der positiven elektrischen Ladung ist diejenige Elektrizitätsmenge, die sich bei ihrer Entladung im Silbercoulometer die Menge von 1,11815 mg Silber an den Kathoden abscheidet.

Definition. Die auf die Körper infolge ihrer Ladung wirkende mechanische Kraft wird als die ponderomotorische Kraftwirkung des Feldes genannt.

Axiom Ex. Das Vorhandensein des elektromagnetischen Feldes wird durch die mechanische Messung seiner ponderomotorischen Kraftwirkung und seiner Energie erkannt.

Definition. Das durch die ruhenden Ladungen erzeugte Feld wird das elektrische Feld genannt.

Axiom Z. I. Der Zustand des elektrischen Feldes wird durch seine Intensität und durch seinen Erregungszustand charakterisiert.

Axiom Z. I. A. Die Intensität des elektrischen Feldes wird durch die Einführung eines Vektors, der sog. elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} beschrieben, die auf die Ladungseinheit wirkende ponderomotorische Kraft bestimmt.

Die Dimension der elektrischen Feldstärke ist Newton/Coulomb = = Volt/Meter.

Definition des Messverfahrens. Es wird die auf die Ladungseinheit wirkende ponderomotorische Kraft gemessen.

Axiom Z. I. B. Der Erregungszustand des elektrischen Feldes lässt sich durch seine Influenzfähigkeit kennzeichnen und durch die das Feld erzeugten Ladungen bestimmen. Zur analytischen Beschreibung des Erregungszustands des Feldes wird ein Vektor \mathfrak{D} , der sog. Erregungsvektor des elektrischen Feldes eingeführt. Der Gesamtwert der Erregung eines elektrischen Feldes auf einer beliebigen Fläche F , d. h. der Fluss des Erregungsvektors durch dieselbe Fläche, welche die das Feld erzeugenden Ladungen in dem Volumen Ω umhüllt, bleibt durch den ganzen Raum konstant gleich der Summe aller erzeugenden Ladungen :

$$\oint_F D_n df = \int_{\Omega} \varrho d^3x. \quad (4,1)$$

Die Dimension des elektrischen Erregungsvektors ist Coulomb/Meter² = = Ampèresekunde/Meter².

Die Definition des Messverfahrens. Es wird die auf eine Fläche der Doppelscheibe bei der bestimmten Doppelscheiben-Stellung influentierte Ladung gemessen.

Axiome M. I. Die Körper, die in der Natur vorhanden sind, werden elektrische Leiter und Isolatoren genannt, je nachdem sich die elektrischen Ladungen in ihnen in unmessbar kurzer Zeit über den ganzen Körper verteilen werden, oder an den Stellen bleiben, wo sie erzeugt, bzw. aufgetragen wurden.

Axiom M. II. A. Die in einem Leiter durch den Querschnitt des Leiters in der Zeiteinheit hindurchtretende Ladungsmenge wird der Leistungsstrom genannt.

Die Dimension des Leistungstromes ist Coulomb/Sekunde = Ampère.

Die Definition des Messverfahrens. Ein Leistungsstrom hat die Stärke 1 Ampère, wenn sich bei konstanter Stromstärke in der Sekunde 1,11815 mg Silber abzuscheiden vermag.

Axiom M. II. B. Unter Leistungsstromdichte i wird die in der Zeiteinheit durch die zur Stromrichtung senkrechte Flächeneinheit gehende Summe der Ladungsmengen verstanden.

Die Dimension der Leitungsstromdichte ist Ampère/Meter².

Axiom E. II. C. Die Zeitableitung des Erregungsvektors des elektrischen Feldes $\dot{\mathfrak{D}}$ wird die Erregungsstromdichte genannt.

Die Dimension der Erregungsstromdichte ist Ampère/Meter.

Axiom M. II. D. Die Dichte des elektrischen Gesamtstromes lässt sich aus der Leitungsstromdichte i und aus der Erregungsstromdichte $\dot{\mathfrak{D}}$ zusammensetzen. Die beiden Stromarten sind bei der Erzeugung des elektromagnetischen Feldes gleichwertig :

$$\mathfrak{C} = i + \dot{\mathfrak{D}}. \quad (4,2)$$

Definition. Das durch die Gesamtstromstärke erzeugte Feld wird das magnetische Feld genannt.

Axiom Z. II. Der Zustand des magnetischen Feldes wird durch seine Intensität und durch seinen Erregungszustand charakterisiert.

Axiom Z. II. A. Die Intensität des magnetischen Feldes wird mit der Einführung eines Vektors, des sog. magnetischen Induktionsvektors \mathfrak{B} beschrieben, der auf die Längeneinheit des durch die Leitungsstromstärkeneinheit durchflossenen Leiters wirkende ponderomotorische Kraft angibt.

Die Dimension des magnetischen Induktionsvektors ist Newton/Ampère-meter = Voltsekunde/Meter².

Die Definition des Messverfahrens. Es sei M der Absolutenwert des rückführenden Drehmoments, das auf eine mit der Leitungsstromstärke I durchflossene Mess-spule mit dem Spulenquerschnitt F wirkt, dann wird die Richtung des magnetischen Induktionsvektors durch die Richtung der Spulenachse und sein Absolutenwert durch $M/I \cdot F$ bestimmt.

Axiom Z. II. B. Der Induktionsfluss, d. h. der Fluss des magnetischen Induktionsvektors durch eine beliebige geschlossene Fläche F wird immer Null :

$$\oint_F B_n df = 0. \quad (4,3)$$

Axiom Z. II. C. Der Erregungszustand des magnetischen Feldes lässt sich durch seine Magnetisierungsfähigkeit kennzeichnen und durch die das Feld erzeugende elektrische Gesamtstromstärke bestimmen. Zur analytischen Beschreibung des Erregungszustands des Feldes wird ein Vektor \mathfrak{H} , der sog. Erregungsvektor des magnetischen Feldes eingefürt. Der Gesamtwert der Erregung des magnetischen Feldes, d. h. das Linienintegral des Erregungsvektors längs einer beliebigen geschlossenen Kurve S , welche die durch die Summe aller Gesamtströme durchflossenen Fläche F begrenzt, bleibt durch den ganzen Raum konstant gleich der Summe aller erzeugenden Stromstärken :

$$\oint_S H_s ds = \int_F C_n df. \quad (4,4)$$

Die Dimension des magnetischen Erregungsvektors ist Ampèrewindungszahl/Meter.

Die Definition des Messverfahrens. Führt man ein Solenoid in das Feld ein, das hergestellt ist, dass die dünnen isolierten Drähte in N-zahligen gleichmässigen Windungen auf einem Zylinder aufgewickelt sind. Dann lässt sich, wenn \vec{l} den Vektor bedeutet, dessen absoluter Wert mit der Länge des Solenoides, sowie dessen Richtung mit der Solenoidenachse übereinstimmt, diejenige Richtung von \vec{l} bestimmen, in welcher Richtung das Feld im Inneren des Solenoides mit einer maximalen Leistungsstromstärke gerade zu Null Kompensiert werden kann. Die Richtung des magnetischen Erregungsvektors \mathfrak{H} wird dann durch die Richtung der Solenoidenachse und sein absoluten Wert durch $I \cdot N/l$ bestimmt.

Axiom V. I. Die Veränderungen des elektrischen und magnetischen Feldes werden miteinander durch eine unmittelbare und unaufhebbare Wechselwirkung verknüpft.

Axiom V. II. Längs einer beliebigen geschlossenen Kurve S wird infolge der zeitlichen Veränderung des ganzen Induktionsflusses durch die von der Kurve begrenzte Fläche F eine bestimmte elektrische Ringsspannung erzeugt

$$\oint_S E_s dk = - \frac{d}{dt} \int_F B_n df. \quad (4.5)$$

Axiom M. II. Der materiefreie Raum, d. h. das Vakuum besitzt keine elektrische und magnetische Eigenschaft, und in einem solchen Raum werden die Intensitätsgrössen des elektrischen, bzw. des magnetischen Feldes mit den entsprechenden Erregungsgrössen rein proportionell erscheinen:

$$\mathfrak{D} = \epsilon_0 \cdot \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathfrak{B}. \quad (4.6)$$

Die Proportionatitätsfaktoren ϵ_0 bzw. μ_0 werden die elektrische, bzw. magnetische Vakuumkonstante, oder früher im allgemeinen schlechthin die Dielektrizitätskonstante, bzw. die magnetische Permeabilität des Vakuums genannt.

Die Dimension der Vakuumkonstanten sind: $[\epsilon_0] = \text{Coulomb}/(\text{Joule} \cdot \text{Meter}) = \text{Ampèresekunde}/\text{Voltmeter}$ und $[\mu_0] = (\text{Joule} \cdot \text{Sekunde}^2)/(\text{Coulomb}^2 \cdot \text{Meter}) = \text{Voltsekunde}/\text{Ampèremeter}$.

Die Definition des Messverfahrens

a) Um den Wert der elektrischen Vakuumkonstante ϵ_0 zu ermitteln, wird die Kapazität C eines Luftkondensators, dessen geometrische Abmessungen sehr präzise ermittelt worden sind, so dass man den Kapazitätsfaktor γ (der nur von den geometrischen Massen des Kondensators abhängt) sehr genau berechnen kann, durch Vergleichung mit einem Präzisionswiderstand gemessen. Man bekommt damit den Wert der absoluten Dielektrizitätskonstante der Luft $\epsilon^* = C/\gamma$. Da die relative Dielektrizitätskonstante der Luft bekannt ist als $\epsilon = 1,0006$, so ergibt sich weiter für die elektrische Vakuumkonstante $\epsilon_0 = \epsilon^*/\epsilon = 0,88543 \cdot 10^{-11} \text{ Ampèresekunde}/\text{Voltmeter}$.

b) Das Verhältnis der beiden Einheiten Volt/Coulomb ist dadurch gegeben, dass die magnetische Vakuumkonstante definitionsgemäß zu $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Voltsekunde/Ampèremeter festgesetzt wird. Somit ist das Produkt der beiden Einheiten Volt. Coulomb auf so eine Art festgesetzt, dass sich für die Einheit der Kraft Newton = Volt · Coulomb/Meter = $= 10^7$ Dyn ergibt.

Axiom M. III. A. Die elektrische Eigenschaft der Isolatoren wird durch ihre elektrische Polarisation, d. h. durch ihr elektrisches Moment pro Volumeneinheit \mathfrak{P} charakterisiert, welches sich von einem eigenen \mathfrak{P}_0 und von einem induzierten elektrischen Moment \mathfrak{P}_i zusammensetzen lässt: $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 + \mathfrak{P}_i$. Das induzierte elektrische Moment \mathfrak{P}_i der Isolatoren hängt linear von der Feldstärke des elektrischen Feldes ab. Die Koeffizienten der linearen Form nennt man die Komponenten des elektrischen Suszeptibilitätstensors.

Die elektrische Suszeptibilität ist dimensionsfrei.

Axiom M. III. B. Die magnetische Eigenschaft der Leiter wird durch ihre Magnetisierung, d. h. durch ihr magnetisches Moment pro Volumeneinheit \mathfrak{M} charakterisiert, welches sich von einem eigenen \mathfrak{M}_0 und von einem induzierten magnetischen Moment \mathfrak{M}_i zusammensetzen lässt: $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_0 + \mathfrak{M}_i$. Das induzierte magnetische Moment der Leiter \mathfrak{M}_i hängt linear an dem magnetischen Induktionsvektor des magnetischen Feldes ab. Die Komponenten der linearen Form nennt man die Komponenten des magnetischen Suszeptibilitätstensors.

Die magnetische Suszeptibilität ist dimensionsfrei.

Axiom M. IV. Die elektrische Leitungsstromdichte i in einem Leiter hängt linear an der elektrischen Gesamtfeldstärke ab, die sich aus der Feldstärke des elektrischen Feldes \mathfrak{E} und aus der von den fremden elektromotorischen Kräften abgeleiteten, sog. fremden elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}^{(i)}$ zusammensetzen lässt: $\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^{(i)}$. Die Komponenten der linearen Form nennt man die Komponenten des Leitfähigkeitstensors.

Die Dimension der Komponenten des Leitfähigkeitstensors ist Coulomb²/Joulemetersekunde = 1/Ohmmeter.

Die Definition des Messverfahrens. Die Messung der Leitfähigkeit wird auf die Messung des Widerstandes zurückgeführt. Eine Quecksilbersäule von 1,06300 Meter Länge und 14,4521 gr Gewicht von genau konstantem 1 cm^2 Querschnitt hat bei der Temperatur des schmelzenden Eises für Gleichstrom den Widerstand 1 Ohm.

§ 5. Über die Widerspruchsfreiheit der Axiome. Das Erhaltungsgesetz der elektrischen Ladung

Die Axiome Z. II. C. und V. II. enthalten die Vektoren \mathfrak{D} und \mathfrak{B} . Um die Widerspruchsfreiheit unseres Axiomensystems nachweisen zu versuchen, haben wir wenigstens zu beweisen, dass sich diese beiden Axiome mit den Axiomen Z. I. B. bzw. Z. II. B. in Übereinstimmung bringen lassen.

Legen wir deswegen zwei verschiedene Flächen F_1 und F_2 durch dieselbe Kurve S , so müssen die rechten Seiten von (4,4) und (4,5) wenn wir sie für F_1 und F_2 berechnen, gleich ausfallen. Das bedeutet aber, das sie für die aus F_1 und F_2 gebildete geschlossene Fläche bei einheitlicher Definition der positiven Normalen (stets nach aussen weisend) verschwinden müssen. Wir sehen dasselbe auch auf folgende Weise ein : Die Axiome Z. II. C und V. II. führen auf dieselben Linienintegrale aber mit verschiedenem Umlaufsinne längs der Kurve S , so dass die Summe der beiden Linienintegrale verschwindet ; d. h.

$$\frac{d}{dt} \oint_F B_n df = 0 \quad \text{und} \quad \oint_F C_n df = 0. \quad (5,4)$$

Die erste Gleichung besagt in ihrer integrierten Form

$$\oint_F B_n df = \text{konst.},$$

was sich mit dem Axiom Z. II. B. offensichtlich in Übereinstimmung bringen lässt.

Die zweite Gleichung von (5,4) reduziert sich in Isolatoren auf

$$\frac{d}{dt} \oint_F D_n df = 0,$$

oder in ihrer integrierten Form auf

$$\oint_F D_n df = \text{konst.},$$

was sich mit dem Axiom Z. I. B auch in Übereinstimmung bringen lässt, nur soll die zeitliche Konstante die algebraische Summe der von der Fläche F umschlossenen Ladungen bedeuten.

Schliesslich lässt sich die zweite Gleichung von (5,1) in allgemeiner mit Hilfe von der Gl. (4,2) auch in der Form

$$\oint_F i_n df + \frac{d}{dt} \oint_F D_n df = 0,$$

oder auf Grund von (4,1) auch in der Form

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \varrho d^3x + \oint_F i_n df = 0$$

schreiben. Die innerhalb einer Fläche F befindliche Elektrizitätsmenge kann also nur dadurch verschwinden, dass sie durch die metallisch leitenden Teile von F abfliesst. Das ist aber das erste wichtige von unseren Axiomen abgeleitete Gesetz der Maxwellschen Theorie, welches wir das Erhaltungsgesetz der elektrischen Ladungen nennen wollen.

Mit dem Beweis der Widerspruchlosigkeit des Axiomensystems im allgemeinen wollen wir uns weiter nicht mehr beschäftigen und wollen diese Aufgabe den Logikern überlassen.

§ 6. Diskussion

a) Es lässt sich unmittelbar einsehen, dass unsere Axiome, so wie die hinzugefügten Definitionen entweder die gewohnten Definitionen, bzw. Sätze der Experimentalphysik, oder ihre natürlichen Verallgemeinerungen sind. So entspricht z. B., das Axiom Z. I. B. dem Fundamentalgesetz der elektrischen Erregung, das Axiome, Z. II. C. dem Fundamentalgesetz der magnetischen Erregung, das Axiom V. II. dem Faradayschen Induktionsgesetzt, das Axiom Z. II. B. dem Fundamentalgesetz der Intensität des magnetischen Feldes. Jedoch wollen wir darauf ausdrücklich hinweisen, dass die Axiome wesentlich allgemeiner sind, als die entsprechenden experimentellen Sätze. Die Verallgemeinerung lässt sich nämlich in der Tatsache finden, dass während in der Experimentalphysik z. B. die Gesamterregung des elektrischen Feldes immer nur auf der Oberfläche eines Leiters, sowie die elektrische Ringsspannung immer längs einem Kreisleiter zu verstehen ist, hingegen kann im dem Falle der Axiome Z. I. B., bzw. Z. II. B. und V. II. die betrachtete Fläche, F bzw. die Kurve S schon ganz beliebig sein. Doch soll betont werden — obgleich es vielleicht überflüssig ist nochmals darauf hinzuweisen — dass in dem speziellen Falle, wenn die vorliegende Fläche mit der Oberfläche eines Leiters, bzw. die Kurve S mit einem leitenden Draht zusammenfällt, die genannten Axiome in die bekannten experimentellen Sätze übergehen und somit sich unmittelbar nachprüfen lassen.

b) Etwa als das wichtigste, bzw. wenigstens für die Maxwellsche Theorie charakteristische Axiom kann man das Axiom M. II. D. betrachten. Erst durch die Einführung des Erregungsstromes lässt sich nämlich verstehen, wie es möglich ist, dass das magnetische Feld auch in Vakuum vorhanden sein kann, wo die Erzeugung des magnetischen Feldes auf das Vorhandensein irgendeiner Stromart, bzw. einer realen Ladungsbewegung (sowie auf das Vorhandensein magnetischer Pole) nicht zurückgeführt werden kann.

c) Bei der Entwicklung der Maxwellschen Theorie lässt sich nachprüfen, wie sich das ganze Gebäude der Maxwellschen Theorie von unseren Axiomen deduktiv ableiten lässt. Hier wollen wir nur noch darauf hinweisen, dass sich solche wichtigen Gesetze, wie das Coulombsche Kraftgesetz des

elektrostatischen und magnetostatischen Feldes, weiterhin das Biot-Savart-sche Kraftgesetz der stationären Ströme, sowie die Existenz der elektromagnetischen Wellen von den Axiomen unmittelbar ableiten lassen.

d) Jetzt haben wir noch kurz darüber zu diskutieren, wie weit unser Axiomensystem, bzw. die von den Axiomen ableitbare Theorie den experimentellen Tatsachen entspricht. Wir wissen sehr wohl, dass, soweit die Prämissen der phänomenologischen Axiome erfüllt sind, und das ist der Tatbestand im weiten Kreise der experimentellen Erfahrungen, die Maxwell'sche Theorie die Gesetzmässigkeiten des elektromagnetischen Feldes in wunderbarem Einklang mit den experimentellen Erfahrungen zusammenfasst. Jedoch die Tatsache, dass die atomistische Struktur der Materie und der Elektrizität in der phänomenologischen Maxwell'schen Theorie nicht in Betracht gezogen wird, setzt ihrer Gültigkeit Schranken. Wenn wir auch die atomische Struktur der Elektrizität und der Materie in Betracht ziehen wollten, so müssten wir unsere Axiome umändern. Jedoch, mit diesen Problemen pflegt man sich im Rahmen der Elektronentheorie zu beschäftigen und wir wollen auch auf diese Fragen später zurückkommen.

e) Schliesslich wollen wir noch auf einige offensichtliche Unvollständigkeiten unseres Axiomensystems hinweisen. Wir haben nämlich die bekannte, grundsätzliche experimentelle Tatsache, dass die Lichtgeschwindigkeit eine universale Naturkonstante ist, in das Axiomesystem nicht eingebaut. Weiterhin haben wir die Probleme, die mit der Elektrodynamik der bewegten Körper zusammenhängen, nicht in Betracht gezogen. Unserer Meinung nach gehörten aber diese Probleme schon der Weiterentwicklung der Maxwell'schen Theorie an, mit welchen Problemen wir uns hier nicht mehr beschäftigen wollen und werden auch auf diese Probleme später zurückkommen.

LITERATUR

1. G. R. H. GRIMSEHL, Lehrbuch der Physik, Bd. II. 13. Aufl. (Teubner, Leipzig, 1954)
2. G. HAMEL, Theoretische Mechanik, (Springer, Berlin, 1949)
3. L. INFELD and J. PLEBANSKI, Proc. Roy. Soc., London (A), **222**, 224, 1954
4. G. MIE, Elektrodynamik, (Handbuch der experimentalphysik, Akad. Verl., Leipzig, 1932)
5. G. MIE, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, (Enke, Stuttgart, 1941)
6. R. W. POHL, Einführung in die Elektrizitätslehre, IV. Aufg. (Springer, Berlin, 1935)
7. K. SIMONYI, Theoretische Elektrotechnik, (Verl. d. Wiss., Berlin, 1957)
8. A. SOMMERFELD, Elektrodynamik, (Akad. Verl., Leipzig, 1949)
9. R. STRATTON, Electromagnetic Theorie (McGraw-Hill, New York, 1951)

АКСИОМАТИЗАЦИЯ МАКСВЕЛЛОВСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

И. И. ХОРВАТ

Резюме

Автор представляет важнейшие экспериментальные положения электромагнитного поля в форме удобной для аксиоматизации теории, затем выводит систему аксиом электродинамики.

ÜBER DAS PRINZIP VON LE CHATELIER UND BRAUN

Von

I. FÉNYES

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER R. EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. NOVOBÁTZKY. — Eingegangen 3. IX. 1957)

Im folgenden wird eine Verallgemeinerung, ein exakter Beweis des Prinzips von Le Chatelier-Braun und eine genauere Bestimmung seines Gültigkeitsbereiches gegeben.

Die gründlichste Erörterung des Prinzips von Le Chatelier-Braun ist, meines Wissens nach, in dem Buch von W. SCHOTTKY-ULICH-C. WAGNER [1] zu finden. Weitere umfassende Gesichtspunkte und ergänzende Bemerkungen wurden von M. PLANCK, T. EHRENFEST-AFANASSJEW und G. L. DE HAAS-LORENTZ [2], [3], [4] aufgeworfen. Hinsichtlich der Rolle des Prinzips von Le Chatelier-Braun, insbesondere die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse betreffend, weisen wir auf die Monographie von S. R. DE GROOT [5] hin.

Betrachten wir ein System mit N Phasen, das mit seiner Umgebung im Gleichgewicht steht. Sei die Innere Energie der j -ten Phase E^j , dann ist die innere Energie des kompletten Systems

$$E = \sum E^j. \quad (1)$$

Wenn E^j die Funktion der Extensitätsparameter $x_1^j, x_2^j, \dots, x_n^j$ ist, so stellt

$$y_i^j = \frac{\partial E^j}{\partial x_i^j} \quad (2)$$

die, zu der Extensitätsgrösse x_i gehörige Intensitätsgrösse dar. (Wenn z. B. x_1 das Volumen, x_2 die Entropie, x_3 die Masse eines der chemischen Komponenten, usw. bedeutet, so ist y_1 der negative Druck, y_2 die Temperatur, y_3 das chemische Potential der entsprechenden Komponenten.) Sei der Wert des i -ten Intensitätsparameters der Umgebung \bar{y}_i , so sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen des Gleichgewichts

$$y_i^j = \bar{y}_i, \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

Fordern wir, dass die Energiefläche in dem durch die Gl. (3) bestimmte Punkt konvex¹ sei, also

$$d^2 E = \sum_{(j)} d^2 E^j = \sum_{(j)} \sum_{(i,k)} \frac{\partial y_i^j}{\partial x_k^j} dx_i^j dx_k^j \geq 0, \quad (4)$$

d. h. dass die Form (4) positiv definit, bzw. positiv semidefinit sei. Die Diskriminante ist die Jacobi-Determinante

$$D = \frac{\partial(y_1^1, \dots, y_n^1; y_1^2, \dots, y_n^2; \dots; y_1^N, \dots, y_n^N)}{\partial(x_1^1, \dots, x_1^N; x_2^1, \dots, x_2^N; \dots; x_N^1, \dots, x_N^N)}.$$

Da

$$\frac{\partial y_i^l}{\partial x_k^l} = 0, \text{ wenn } l \neq j$$

ist die Diskriminante D als Produkt der Diskriminanten der einzelnen Phasen darstellbar²

$$D = \prod_{(j)} \frac{\partial(y_1^j, \dots, y_n^j)}{\partial(x_1^j, \dots, x_n^j)}.$$

Die zu den quadratischen Formen $d^2 E^j$ gehörenden Diskriminanten sind von gleicher Struktur, daher werden wir im weiteren den Index welcher die Phase bezeichnet, weglassen und statt $d^2 E^j$

$$d^2 \varepsilon = \sum_{(i,k)} \frac{\partial y_i}{\partial x_k} dx_i dx_k \geq 0 \quad (5)$$

schreiben. Im weiteren genügt es nun, uns mit der quadratischen Form (5)... bzw. mit ihren Diskriminanten

¹ Die beiden Tatsachen, und zwar 1. dass die Intensitätsparameter sich auszugleichen streben, 2. dass die innere Energie mit dem absoluten Wert der Intensitätsparameter gleichsinnig wächst oder sich verringert, haben zur Folge [3]

d. h.

$$dy_i dx_i \geq 0,$$

$$\sum_{(j)} \sum_{(i)} dy_i^j dx_i^j \geq 0,$$

wo

$$dy_i = \sum_{(k)} \frac{\partial y_i}{\partial x_k} dx_k;$$

daraus folgt, dass

$$\sum_{(j)} \sum_{(i,k)} \frac{\partial y_i}{\partial x_k} dx_i dx_k \geq 0.$$

In diesem Falle ist die Oberfläche in der Umgebung der gegebenen Stelle im allgemeinen Sinne konvex (d. h. nicht konkav). Die Gleichheit mit Null erfolgt in solchen Fällen, wenn die Energiefläche auch geradlinige Erzeugende hat.

² Hier und im weiteren wenden wir die folgenden Eigenschaften der Jacobi-Determinanten an: einseits

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)} \frac{\partial(u_1, u_2, \dots, u_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)},$$

andererseits

$$\frac{\partial(u_1, \dots, u_i, t_{i+1}, \dots, t_n)}{\partial(t_1, \dots, t_i, t_{i+1}, \dots, t_n)} = \frac{\partial(u_1, \dots, u_i)}{\partial(t_1, \dots, t_i)}.$$

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} \quad (6)$$

zu beschäftigen. Da die Positivität der Diskriminanten (6) und ihrer Hauptminoren nur mit Hilfe ziemlich unübersichtlicher und daher praktisch nicht leicht zu behandelnden Kriterien zu entscheiden ist, scheint es zweckmäßig, (5) auf Diagonalform zu transformieren²

$$d^2 \varepsilon = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right)_{y_1, \dots, y_{i-1}, x} (dx'_i)^2 \geq 0. \quad (7)$$

Diese transformierte Form gilt allgemein auch dann, wenn die Indizes 1, 2, ..., n durch ihre beliebigen Permutationen k_1, k_2, \dots, k_n ersetzt werden

$$d^2 \varepsilon = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial y_{k_i}}{\partial x_{k_i}} \right)_{y_{k_1}, \dots, y_{k_{i-1}}, x} \cdot (dx'_{k_i})^2. \quad (8)$$

Die Indizes der Ableitungen bedeuten unabhängige Variable. $d^2 \varepsilon$ ist nun nur in dem Falle positiv definit, wenn die Koeffizienten aller $(dx'_{k_i})^2$ positiv sind

$$\left(\frac{\partial y_{k_i}}{\partial x_{k_i}} \right)_{y_{k_1}, \dots, y_{k_{i-1}}, x} > 0. \quad (9)$$

$d^2 \varepsilon$ ist positiv semidefinit im Falle, wenn Ugl. (9) für $i \leq t < n$ besteht, für $t < i \leq n$ ist jede Ableitung Null:

$$\frac{\partial y_{k_i}}{\partial x_{k_i}} = 0, \quad t < i \leq n. \quad (9')$$

Aus der Gültigkeit von (9) und (9') folgt auch die folgende Reihe von Ungleichungen¹

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_x \geq \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2, x} \geq \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_2, y_3, x} \geq \dots \geq \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y, x_n} \geq \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_y \geq 0. \quad (10)$$

Wenn die Form (8) positiv definit ist, können die Glieder von (10) nicht Null sein, ist sie aber positiv semidefinit, so ist von dem Index t ab

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_{k_1}, y_{k_2}, \dots, y_{k_t}, x} = 0, \quad t < i \leq n. \quad (9'')$$

¹ $\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_{k_1}, \dots, y_{k_{t-1}}, x} = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{y_{k_1}, \dots, y_{k+t}, x}$, wenn $\frac{\partial y_1}{\partial x_t} 0 = \text{ist.}$

Für die nicht-verschwindenden Ableitungen können wir auch statt (10) die entsprechenden inversen Relationen schreiben:

$$0 < \left| \frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right|_x \leq \left| \frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right|_{y_2, x} \leq \dots \leq \left| \frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right|_{y, x_n} \leq \left| \frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right|_y. \quad (10')$$

Der Beweis von (10) und damit auch von (10') gründet sich auf (9) und die folgende Identität³

$$\left| \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{y_{k_1}, \dots, y_{k_{t-1}}, y} = \left| \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{y_{k_1}, \dots, y_{k_t}, x} + \frac{\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_t} \right)^2_{y_{k_1}, \dots, y_{k_{t-1}}, x}}{\left| \frac{\partial y_t}{\partial x_t} \right|_{y_{k_1}, \dots, y_{k_{t-1}}, x}}.$$

Die erwähnten Ungleichungen können folgendermassen auf eine anschauliche Form gebracht werden. Die Änderung von y_1 mit dem zugehörigen x_1 ist

$$(dy_1) = \left| \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right| dx_1; \quad (11)$$

bzw. die Änderung von x_1 mit dem zugehörigen y_1

$$(dx_1) = \left| \frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right| dy_1, \quad (11')$$

damit erhält (10) und (10') die Form

$$|dy_1|_x \geq |dy_1|_{y_2, x} \geq \dots \geq |dy_1|_y \geq 0, \quad (12)$$

$$0 < |dx_1|_{y_1, x} \leq |dx_1|_{y_1, y_2, x} \leq \dots \leq |dx_1|_y. \quad (12')$$

Diese Reihen von Ungleichungen (12) und (12') sind die Verallgemeinerungen des Prinzips von Le Chatelier-Braun.

Die anschauliche Interpretation des Prinzips kann folgendermassen ausgedrückt werden. Bei der Veränderung der Intensitätsparameter kommt eine regulierende Tendenz zum Vorschein, d. h. die Ausgleichungstendenz eines jeden beliebigen Intensitätsparameters wird von der anderen gefördert. Die Ungleichungen weisen eben darauf hin, dass wir den Ablauf des Ausgleiches eines jeden beliebigen Intensitätsparameters um so mehr verhindern, je mehr wir das Zurgeltungskommen der regulierenden Tendenz aller Parameter verhindern z. B. dadurch einschränken, dass wir ihre Werte festlegen.

Aus der vorigen Fassung des Prinzips von Le Chatelier-Braun erklärt sich auch, dass dem Prinzip in der Stabilisierung des Gleichgewichts keine

ausschliesslich entscheidende Rolle zuzuschreiben ist, das heisst, das Prinzip fördert nur das Zustandekommen des Gleichgewichts, das Gleichgewicht wird aber nicht durch das Prinzip hergestellt. (Das Gleichgewicht wird jedoch durch das Prinzip keinesfalls verhindert.) Betrachten wir den Grenzfall, wenn in (12) die Gleichheitszeichen gelten. In diesem Fall fördern die Intensitätsparameter nicht gegenseitig den Ablauf des Ausgleichungsprozesses (nur verhindern sie ihn nicht gegenseitig), die zum Gleichgewichtszustand führenden Ausgleichungsprozesse laufen aber doch ab, das Gleichgewicht ist also stabil.

Es gibt noch einen Umstand, welchen wir bei der Fassung des Prinzips von Le Chatelier und Braun in Betracht ziehen müssen und mit dem wir automatisch in das Gebiet der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse eintreten. Wenn nämlich ein Intensitätsparameter den anderen im Erhalten des Gleichgewichts fördert, kann er es nur in der Weise tun, dass er dabei auch seinen ursprünglichen Gleichgewichtswert verändert. Mit anderen Worten: obwohl Störungen des Gleichgewichtszustandes des Systems nur in y_1 eine Inhomogenität verursachen, wird zum Zwecke der erneuten Herstellung der Homogenität von y_1 die in y_2, y_3, \dots existierende Homogenität gestört. Stören wir zum Beispiel die thermische Homogenität in einem thermisch und barisch homogenen System, so wird beim Zustandekommen der thermischen Homogenität eine barische Inhomogenität sich einstellen. Es ist daraus ersichtlich, dass das Prinzip von Le Chatelier-Braun mit dem Auftreten der aus der Onsager'schen Theorie [5] bekannten »Kreuzeffekte« (cross effects) zusammenhängt. Ausführlicher wollen wir uns mit dieser Frage bei einer anderen Gelegenheit beschäftigen.

LITERATUR

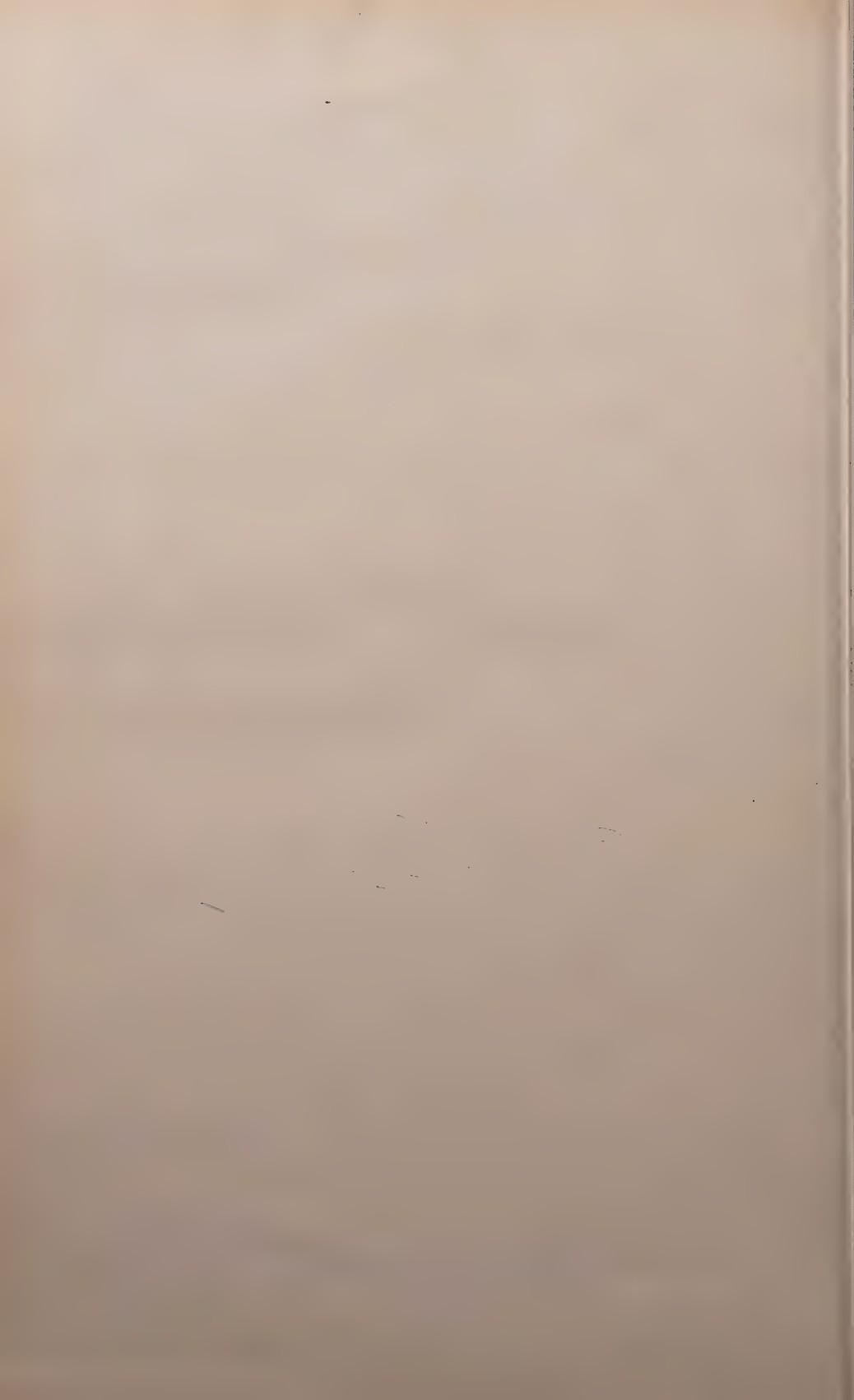
1. W. SCHOTTKY, Hdb. d. Thermodynamik, Springer, Berlin 1930. (§§ 25 u. 28).
2. M. PLANCK, Ann. d. Physik (5) **19**, 759, 1934.
3. T. EHRENFEST—AFANASSJEWA und G. L. DE HAAS-Lorentz, Physica, **2**, 743, 1935.
4. M. PLANCK, Physica, **2**, 1029, 1935.
5. S. R. DE GROOT, Thermodynamics of Irrev. Prozesses, North-Holland P. C. Amsterdam, 1952 (§§ 72–76).

О ПРИНЦИПЕ ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ—БРАУНА

И. ФЕНЬЕШ

Р е з у м е

В статье приводится обобщение принципа Ле-Шателье—Брауна его строгое доказательство и более точное определение области действительности.



INTENSITÄTSVERTEILUNG IN EINER BESONDEREN INTERKOMBINATIONSBANDE

Von

I. KOVÁCS und O. SCARI

ATOMPHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Eingegangen: 25. IX. 1957)

Mit Hilfe der für ein fünf Elektronen enthaltendes Molekülmodell aufgestellten Eigenfunktionen wird die Intensitätsverteilung in den sämtlichen Zweigen der Interkombinationsbanden ${}^6\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\pm$, ${}^6\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\mp$ berechnet und das Niveauschema mit den 36 möglichen Zweigen gezeichnet.

In früheren Arbeiten befassten sich schon mehrere Verfasser mit der Theorie der Interkombinationsübergänge, namentlich mit den Triplett-Singulett- (SCHLAPP 1932) und den Quartett-Dublettübergängen (BUDÓ und KOVÁCS 1940, 1941).

Die theoretischen Feststellungen wurden für den Triplett-Singulettfall im Absorptionsspektrum des atmosphärischen Oxigenmoleküls (MULLIKEN 1928, CHILDS und MECKE 1931), weiter für den Quartett-Dublettfall im roten System des Germaniumhydridmoleküls bestätigt (KLEMAN und WERHAGEN 1953). Vor kurzem tauchte der Verdacht auf, dass ein Bandensystem des Vanadiumoxyds ein ${}^6\Sigma - {}^2\Sigma$ -Übergang sein könnte (LAGERQVIST 1956). Um der Analyse zu helfen, soll theoretisch die Möglichkeit des obenerwähnten Überganges untersucht werden.

Die gemeinsame Charakteristik der bisher geprüften Interkombinationsübergänge besteht darin, dass dort für die resultierenden Spinquantenzahlen der Elektronen $\Delta S = \pm 1$ gültig ist, und dass die berechneten Intensitätsformeln Konstanten enthalten, die kleine Größen erster Ordnung sind. Im Falle des zu betrachtenden Überganges ist $\Delta S = \pm 2$, und die in den Intensitätsformeln vorkommenden Konstanten sind Größen zweiter Ordnung.

§ 1. Eigenfunktionen

Sextettzustände können mit Hilfe von einem aus mindestens 5 Elektronen bestehenden System hergestellt werden. Von den mehreren möglichen Elektronenkonfigurationen werden wir eine solche auswählen, die teils genügend allgemein ist, um das geschilderte Problem überhaupt behandeln zu können, andererseits aber dazu geeignet ist, die nicht unbedingt nötigen Berechnungen zu vermeiden. Eine solche Elektronenkonfiguration ist die fol-

gende : $\dots (w \lambda)^2 (v \lambda')^2 (u \lambda'')$, wo die Punkte jene abgeschlossenen Elektronenschalen bedeuten, die uns jetzt nicht interessieren ; w, v, u bedeuten die Quantenzahlen der 5 Elektronen mit Ausnahme der Quantenzahlen λ_i und σ_i die die Projektionen der Bahndrehimpuls- und Spinkoordinaten der einzelnen Elektronen auf die Molekülachse repräsentieren. λ und λ' kann jeden Wert der von Null verschiedenen ganzen Zahlen aufnehmen. Besitzt in den einzelnen Schalen die Projektion des Bahndrehimpulses der zwei Elektronen auf die Molekülachse eine entgegengesetzte Richtung, so kann in unserem Falle λ'' gleich 0 oder 1 sein, da wir Übergänge zwischen Σ -Zuständen betrachten hierzu werden im folgenden auch Π -Zustände benötigt werden. Stellen sich die erwähnten Vektoren nicht in entgegengesetzter Richtung ein, so können einerseits Sextettzustände nicht hervorgebracht werden, andererseits kann es nachgewiesen werden, dass die entstehenden anderen Zustände mit Sextettzuständen nicht in Wechselwirkung treten, so dass diese ausser Acht gelassen werden können.

Sieht man zunächst von der Bahn-Spinwechselwirkung ab, so lassen sich bekanntlich die Zustände der einzelnen Elektronen mit den die Produkte der Orts- und Spinkoordinaten enthaltenden Eigenfunktionen beschreiben

$p_i e^{i\lambda\varphi_i} \alpha_i$, bzw. $p_i e^{i\lambda\varphi_i} \beta_i$, wo α_i und β_i die zu den Werten $+\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$ der Spinquantenzahl σ_i gehörenden Spineigenfunktionen, und p_i den von φ nicht abhängigen Teil der Elektroneneigenfunktion bedeuten. In ein und derselben Schale sind die letzteren Eigenfunktionen für die einzelnen Elektronen identisch.

Bei der Bestimmung der Eigenfunktionen des Moleküls mit ruhendem Kernen ist der erste Schritt, abgesehen von der elektrostatischen Wechselwirkung der einzelnen Elektronen, solche Linearkombinationen aus den Produkten der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen darzustellen, die in allen 5 Elektronen antisymmetrisch sind. Eine solche Linearkombination kann bekanntlich in Determinantenform angegeben werden, die nachher auf 1 normiert wird. Diese wird für den Wert $\Sigma = +5/2$ des resultierenden Spinkoordinaten der Elektronen die folgende sein :

$$\begin{array}{ccccc}
 p_1 e^{i\lambda\varphi_1} \alpha_1 & p_2 e^{i\lambda\varphi_2} \alpha_2 & p_3 e^{i\lambda\varphi_3} \alpha_3 & p_4 e^{i\lambda\varphi_4} \alpha_4 & p_5 e^{i\lambda\varphi_5} \alpha_5 \\
 p_1 e^{-i\lambda\varphi_1} \alpha_1 & p_2 e^{-i\lambda\varphi_2} \alpha_2 & p_3 e^{-i\lambda\varphi_3} \alpha_3 & p_4 e^{-i\lambda\varphi_4} \alpha_4 & p_5 e^{-i\lambda\varphi_5} \alpha_5 \\
 q_1 e^{i\lambda'\varphi_1} \alpha_1 & q_2 e^{i\lambda'\varphi_2} \alpha_2 & q_3 e^{i\lambda'\varphi_3} \alpha_3 & q_4 e^{i\lambda'\varphi_4} \alpha_4 & q_5 e^{i\lambda'\varphi_5} \alpha_5 \\
 q_1 e^{-i\lambda'\varphi_1} \alpha_1 & q_2 e^{-i\lambda'\varphi_2} \alpha_2 & q_3 e^{-i\lambda'\varphi_3} \alpha_3 & q_4 e^{-i\lambda'\varphi_4} \alpha_4 & q_5 e^{-i\lambda'\varphi_5} \alpha_5 \\
 r_1 e^{i\lambda''\varphi_1} \alpha_1 & r_2 e^{i\lambda''\varphi_2} \alpha_2 & r_3 e^{i\lambda''\varphi_3} \alpha_3 & r_4 e^{i\lambda''\varphi_4} \alpha_4 & r_5 e^{i\lambda''\varphi_5} \alpha_5
 \end{array} = N \left[\begin{array}{cc} + & - \\ (a_1 a_2) (a_3 a_4) (a_5) \end{array} \right] \quad (1)$$

wo p_i , q_i und r_i sich auf die Schalen (w), (v), (u) beziehen und jedes für sich auf 1 normiert ist. Der Normierungsfaktor der ganzen Determinante ist

$$N = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi^5 \cdot 5!}.$$

Ähnliche Determinanten können auch für die anderen Zustände aufgestellt werden. Diese können ähnlich der rechten Seite von (1) durch diagonale Produkte symbolisiert werden, wo die runden Klammern sich auf die einzelnen Elektronenschalen und die +, — Zeichen auf die Einstellung der λ_i beziehen. So erhalten wir für die Zustände $\Sigma = +3/2$:

$$\begin{aligned} D^0_{+3/2} &= N \left| (\beta_1^- a_2^-) (\bar{a}_3^- \bar{a}_4^-) (a_5^-) \right|; & D^1_{+3/2} &= N \left| (a_1^- \beta_2^-) (\bar{a}_3^- \bar{a}_4^-) (a_5^-) \right| \\ D^2_{+3/2} &= N \left| (a_1^- a_2^-) (\beta_3^- \bar{a}_4^-) (a_5^-) \right|; & D^3_{+3/2} &= N \left| (a_1^- a_2^-) (\bar{a}_3^- \beta_4^-) (a_5^-) \right| \\ D^4_{+3/2} &= N \left| (a_1^- a_2^-) (\bar{a}_3^- \bar{a}_4^-) (\beta_5^-) \right| \end{aligned} \quad (2)$$

und für die Zustände $\Sigma = +1/2$:

$$\begin{aligned} D^0_{+1/2} &= N \left| (a_1^+ a_2^+) (\beta_3^+ \beta_4^+) (a_5^+) \right|; & D^1_{+1/2} &= N \left| (a_1^+ \beta_2^+) (\bar{a}_3^+ \beta_4^+) (a_5^+) \right| \\ D^2_{+1/2} &= N \left| (a_1^+ \beta_2^+) (\bar{a}_3^+ \bar{a}_4^+) (a_5^+) \right|; & D^3_{+1/2} &= N \left| (\beta_1^+ a_2^+) (a_3^+ \beta_4^+) (a_5^+) \right| \\ D^4_{+1/2} &= N \left| (\beta_1^+ a_2^+) (\beta_3^+ \bar{a}_4^+) (a_5^+) \right|; & D^5_{+1/2} &= N \left| (\beta_1^+ \beta_2^+) (\bar{a}_3^+ \bar{a}_4^+) (a_5^+) \right| \\ D^6_{+1/2} &= N \left| (a_1^+ a_2^+) (a_3^+ \beta_4^+) (\beta_5^+) \right|; & D^7_{+1/2} &= N \left| (a_1^+ a_2^+) (\bar{a}_3^+ \bar{a}_4^+) (\beta_5^+) \right| \\ D^8_{+1/2} &= N \left| (a_1^+ \beta_2^+) (\bar{a}_3^+ \bar{a}_4^+) (\beta_5^+) \right|; & D^9_{+1/2} &= N \left| (\beta_1^+ a_2^+) (\bar{a}_3^+ \bar{a}_4^+) (\beta_5^+) \right| \end{aligned} \quad (3)$$

Die Determinanten, die zu den Zuständen mit $\Sigma = -5/2, -3/2, -1/2$ gehören, können aus (1), (2) und (3) erhalten werden, wenn statt a überall β geschrieben wird, und umgekehrt. In der letzten Schale geben wir die Einstellung von λ'' nicht an, weil im Falle von Σ -Termen $\lambda'' = 0$ ist und im Falle von Π -Termen wegen $\lambda'' = \pm 1$ beide Einstellungen möglich sind.

Man kann nachweisen, dass (1), (2), (3) zugleich Eigenfunktionen der Operatoren $L_z = \sum_{i=1}^5 l_{z_i}$ bzw. $S_z = \sum_{i=1}^5 s_{z_i}$ sind, d. h. der Operatoren der z -komponenten der resultierenden Bahn- bzw. Spinkomamente, wo z die Richtung der Molekülachse bedeutet. Gleichzeitig müssen aber die Ausdrücke (1), (2) und (3) auch Eigenfunktionen des Operators $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ sein, was aber mit Ausnahme von (1) nicht erfüllt ist.

Mit Hilfe einer schon bekannten Methode (BUDÓ, Kovács 1954) können aber solche orthogonale, normierte und unabhängige Linearkombinationen der

Eigenfunktionen (2) und (3) aufgestellt werden, die zugleich Eigenfunktionen aller drei Operatoren sind. Diese Methode ergibt im Falle von Molekülen mit ruhenden Kernen die Eigenfunktionen der Dublett-, Quartett- und Sextettzustände, wenn von der Bahn-Spinwechselwirkung abgesehen wird. Diese werden z. B. für Σ -Terme die folgenden sein, wenn überall $\lambda'' = 0$ geschrieben wird:

$$\Phi_0 ({}^6\Sigma_{+5/2}^+) = D_{+5/2}$$

$$\Phi_0 ({}^6\Sigma_{+3/2}^+) = \frac{1}{\sqrt{5}} [D_{+3/2}^0 + D_{+3/2}^1 + D_{+3/2}^2 + D_{+3/2}^3 + D_{+3/2}^4]$$

$$\Phi_0 ({}^6\Sigma_{+1/2}^+) = \frac{1}{\sqrt{10}} [D_{+1/2}^0 + D_{+1/2}^1 + D_{+1/2}^2 + D_{+1/2}^3 + D_{+1/2}^4 +$$

$$+ D_{+1/2}^5 + D_{+1/2}^6 + D_{+1/2}^7 + D_{+1/2}^8 + D_{+1/2}^9]$$

$$\Phi_0 ({}^4\Sigma_{+3/2}^+) = \frac{1}{\sqrt{6}} [D_{+3/2}^0 + D_{+3/2}^1 - 2D_{+3/2}^4]$$

$$\Phi_0 ({}^4\Sigma_{+1/2}^+) = \frac{1}{3\sqrt{2}} [D_{+1/2}^1 + D_{+1/2}^2 + D_{+1/2}^3 + D_{+1/2}^4 - D_{+1/2}^8 -$$

$$- D_{+1/2}^9 + 2(D_{+1/2}^5 - D_{+1/2}^6 - D_{+1/2}^7)]$$

$$\Phi'_0 ({}^4\Sigma_{+3/2}^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D_{+3/2}^0 - D_{+3/2}^1]$$

$$\Phi'_0 ({}^4\Sigma_{+1/2}^-) = \frac{1}{\sqrt{6}} [D_{+1/2}^3 + D_{+1/2}^4 + D_{+1/2}^9 - D_{+1/2}^1 - D_{+1/2}^2 - D_{+1/2}^8]$$

$$\Phi''_0 ({}^4\Sigma_{+3/2}^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D_{+3/2}^2 - D_{+3/2}^3]$$

$$\Phi''_0 ({}^4\Sigma_{+1/2}^-) = \frac{1}{\sqrt{6}} [D_{+1/2}^2 + D_{+1/2}^4 + D_{+1/2}^7 - D_{+1/2}^1 - D_{+1/2}^3 - D_{+1/2}^6]$$

$$\Phi'''_0 ({}^4\Sigma_{+3/2}^+) = \frac{1}{\sqrt{30}} [3(D_{+3/2}^2 + D_{+3/2}^3) - 2(D_{+3/2}^0 + D_{+3/2}^1 + D_{+3/2}^4)]$$

$$\Phi'''_0 ({}^4\Sigma_{+1/2}^+) = \frac{1}{3\sqrt{10}} [6D_{+1/2}^0 + D_{+1/2}^1 + D_{+1/2}^2 + D_{+1/2}^3 + D_{+1/2}^4 +$$

$$+ D_{+1/2}^6 + D_{+1/2}^7 - 4(D_{+1/2}^5 + D_{+1/2}^8 + D_{+1/2}^9)]$$

(4)

(5)

$$\begin{aligned}
 \Phi_0 ({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^+) &= \frac{1}{6} [D_{+\frac{1}{2}}^1 + D_{+\frac{1}{2}}^2 + D_{+\frac{1}{2}}^3 + D_{+\frac{1}{2}}^4 - 2(D_{+\frac{1}{2}}^6 + \\
 &\quad + D_{+\frac{1}{2}}^7 - D_{+\frac{1}{2}}^8 - D_{+\frac{1}{2}}^9) - 4D_{+\frac{1}{2}}^5] \\
 \Phi'_0 ({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^-) &= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-D_{+\frac{1}{2}}^1 - D_{+\frac{1}{2}}^2 + D_{+\frac{1}{2}}^3 + D_{+\frac{1}{2}}^4 + \\
 &\quad + 2(D_{+\frac{1}{2}}^8 - D_{+\frac{1}{2}}^9)] \\
 \Phi''_0 ({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^-) &= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-D_{+\frac{1}{2}}^1 + D_{+\frac{1}{2}}^2 - D_{+\frac{1}{2}}^3 + D_{+\frac{1}{2}}^4 + \\
 &\quad + 2(D_{+\frac{1}{2}}^6 - D_{+\frac{1}{2}}^7)] \\
 \Phi'''_0 ({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^+) &= \frac{1}{3\sqrt{2}} [3D_{+\frac{1}{2}}^0 - D_{+\frac{1}{2}}^1 - D_{+\frac{1}{2}}^2 - D_{+\frac{1}{2}}^3 - D_{+\frac{1}{2}}^4 + \\
 &\quad + D_{+\frac{1}{2}}^5 - D_{+\frac{1}{2}}^6 - D_{+\frac{1}{2}}^7 + D_{+\frac{1}{2}}^8 + D_{+\frac{1}{2}}^9] \\
 \Phi''''_0 ({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^+) &= \frac{1}{2} [D_{+\frac{1}{2}}^1 - D_{+\frac{1}{2}}^2 - D_{+\frac{1}{2}}^3 + D_{+\frac{1}{2}}^4].
 \end{aligned} \tag{6}$$

Gehörten die einzelnen Elektronen alle zu verschiedenen Schalen, so würde sich die Anzahl der Terme verdoppeln, nämlich es würde neben jedem Σ -Term noch ein Σ -Term von entgegengesetzter Symmetrie auftreten.

Ziehen wir nun die bis jetzt vernachlässigte Wechselwirkung zwischen den Bahn- und Spindrehimpulsen der einzelnen Elektronen, $H_p = \sum_{i=1}^5 a_i (l_i s_i)$, in Betracht, dann ergibt die Anwendung der Störungsrechnung solehe Linear-kombinationen der Eigenfunktionen, in welchen Terme gleicher und auch verschiedener Multiplizität vorkommen, bei denen die Auswahlregeln $\Delta S = 0$, ± 1 , $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ und $\Delta \Omega = 0$ erfüllt sind. So ergibt sich im allgemeinen:

$$\begin{aligned}
 \Phi({}^6\Sigma_{+\frac{3}{2}}^{\pm}) &= \Phi_0({}^6\Sigma_{+\frac{3}{2}}^{\pm}) + l_1 \Phi_0({}^4\Pi_{+\frac{3}{2}}) + l_2 \Phi_0({}^6\Pi_{+\frac{3}{2}}) + \\
 &\quad + l_3 \Phi_0({}^6\Pi'_{+\frac{3}{2}}) + l_4 \Phi_0({}^4\Sigma_{+\frac{3}{2}}^{\mp}) \\
 \Phi({}^6\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\pm}) &= \Phi_0({}^6\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\pm}) + m_1 \Phi_0({}^6\Pi_{+\frac{1}{2}}) + m_2 \Phi_0({}^4\Pi'_{+\frac{1}{2}}) + \\
 &\quad + m_3 \Phi_0({}^6\Pi_{+\frac{1}{2}}) + m_4 \Phi_0({}^6\Pi'_{+\frac{1}{2}}) + m_5 \Phi_0({}^4\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\mp}) \\
 \Phi({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\pm}) &= \Phi_0({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\pm}) + h_1 \Phi_0({}^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\mp}) + h_2 \Phi_0({}^2\Pi_{+\frac{1}{2}}) + \\
 &\quad + h_3 \Phi_0({}^4\Sigma_{+\frac{1}{2}}^{\mp}) + h_4 \Phi_0({}^4\Pi_{+\frac{1}{2}}) + h_5 \Phi_0({}^4\Pi'_{+\frac{1}{2}}).
 \end{aligned} \tag{7}$$

Analoge Formeln gelten für die übrigen Komponenten (Π' bedeutet einen

Term mit $A = -1$). Dabei sind die Koeffizienten l, m usw. durch Gleichungen wie z. B.

$$l_1 = \frac{\int \Phi_0^*(^4\Pi_{+3/2}) \sum_{i=1}^5 a_i (l_i s_i) \Phi_0(^6\Sigma_{+3/2}) d\tau}{W(^6\Sigma_{+3/2}) - W(^4\Pi_{+3/2})} \quad (8)$$

usw. gegeben. Wo mehrere Terme von ähnlichem Typ vorhanden sind, wie z. B. in Gl. (5) und (6), dort bedeutet das Produkt des Koeffizienten mit der Eigenfunktion eine Summe, in welcher die Summierung auf alle Terme — mit denen der Operator H_p eine Wechselwirkung gibt — auszudehnen ist.

Mit Hilfe der Eigenfunktionen (7), die für Moleküle mit ruhenden Kernen gültig sind, können die Eigenfunktionen der schwingenden und rotierenden Moleküle dargestellt werden. Bekanntlich lässt sich die Wellenfunktion des zweiatomigen Moleküls unter Vernachlässigung gewisser (die Separation hindern) Glieder in der Wellengleichung als Produkt von drei Funktionen darstellen,

$$\psi_a = \Phi \cdot R \cdot u, \quad (9)$$

deren eine die Orts- und Spinkoordinaten der einzelnen Elektronen, die zweite den Kernabstand, die dritte die Koordinaten der Moleküalachse (ϑ und ω) als Variablen enthält. Die so angegebenen Eigenfunktionen beziehen sich auf den Hundschen Fall a . Wie aber bekannt ist, gehören die wirklich vorkommenden Σ Terme dem Hundschen Fall b an. Bei Anwendung der unter Berücksichtigung der bei der Separation der Wellengleichung vernachlässigten Gliedern berechenbaren Transformationsmatrix können die Eigenfunktionen für Fall b folgendermassen dargestellt werden :

$$\psi_b(^6\Sigma_k) = \sum_{\Omega=-5/2}^{-1/2} S_{\Omega,K} \psi_a(^6\Sigma_{\Omega}), \quad (10)$$

wo K die Werte $J + 5/2, J + 3/2, J + 1/2, J - 1/2, J - 3/2, J - 5/2$ annehmen kann, und

$$\left. \begin{aligned} \psi_b(^2\Sigma_{J+\frac{1}{2}}) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}) + \psi_a(^2\Sigma_{-\frac{1}{2}})], \\ \psi_b(^2\Sigma_{J-\frac{1}{2}}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(^2\Sigma_{+\frac{1}{2}}) - \psi_a(^2\Sigma_{-\frac{1}{2}})]. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Die Elemente der Transformationsmatrix in (10) sind dabei gegeben durch

$$S_{+5/2, J+5/2} = - S_{-5/2, J+5/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{(J-1/2)(J-3/2)}{2(J+1)(J+2)}} ;$$

$$S_{+5/2, J+3/2} = - S_{-5/2, J+3/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J-1/2)(J-3/2)}{2J(J+1)}} ;$$

$$S_{+5/2, J+1/2} = - S_{-5/2, J+1/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J-3/2)(J+5/2)}{J(J+2)}} ;$$

$$S_{+5/2, J-1/2} = - S_{-5/2, J-1/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J-3/2)(J+5/2)}{(J-1)(J+1)}} ;$$

$$S_{+5/2, J-3/2} = - S_{-5/2, J-3/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J+3/2)(J+5/2)}{2J(J+1)}} ;$$

$$S_{+5/2, J-5/2} = - S_{-5/2, J-5/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{(J+3/2)(J+5/2)}{2(J-1)J}} ;$$

$$S_{+3/2, J+5/2} = - S_{-3/2, J+5/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J-1/2)(J+5/2)}{2(J+1)(J+2)}} ;$$

$$S_{+3/2, J+3/2} = - S_{-3/2, J+3/2} = - \frac{3}{4} \sqrt{\frac{(J-1/2)(J+5/2)}{2J(J+1)}} ;$$

$$S_{+3/2, J+1/2} = - S_{-3/2, J+1/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{(J+9/2)^2}{J(J+2)}} ;$$

$$S_{+3/2, J-1/2} = - S_{-3/2, J-1/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{(J-7/2)^2}{(J-1)(J+1)}} ;$$

$$S_{+3/2, J-3/2} = - S_{-3/2, J-3/2} = - \frac{3}{4} \sqrt{\frac{(J-3/2)(J+3/2)}{2J(J+1)}} ;$$

$$S_{+3/2, J-5/2} = - S_{-3/2, J-5/2} = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J-3/2)(J+3/2)}{2(J-1)J}} ;$$

$$\begin{aligned}
 S_{+1/2, J+5/2} &= -S_{-1/2, J+5/2} = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J+3/2)(J+5/2)}{(J+1)(J+2)}}; \\
 S_{+1/2, J+3/2} &= -S_{-1/2, J+3/2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{(J+3/2)(J+5/2)}{J(J+1)}}; \\
 S_{+1/2, J+1/2} &= -S_{-1/2, J+1/2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2(J-1/2)(J+3/2)}{J(J+2)}}; \\
 S_{+1/2, J-1/2} &= -S_{-1/2, J-1/2} = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{2(J-1/2)(J+3/2)}{(J-1)(J+1)}}; \\
 S_{+1/2, J-3/2} &= -S_{-1/2, J-3/2} = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{(J-3/2)(J-1/2)}{J(J+1)}}; \\
 S_{+1/2, J-5/2} &= -S_{-1/2, J-5/2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5(J-3/2)(J-1/2)}{(J-1)J}}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

§ 2. ${}^6\Sigma - {}^2\Sigma$ -Übergang

Für die Berechnung der Intensitäten der einzelnen Zweige müssen folgende Ausdrücke angegeben werden:

$$z_b({}^6\Sigma_K; {}^2\Sigma_{K'}) = \int \psi_b^*({}^6\Sigma_K) z \psi_b({}^2\Sigma_{K'}) d\tau \quad (13)$$

deren dreifaches Quadrat über M summiert sowie durch den Boltzmann-Faktor ergänzt, die Intensität selbst ergibt. Die Eigenfunktionen des Falles b setzten sich aber nach Gl. (10), (11) und (12) linear aus den Eigenfunktionen des Falles a zusammen. Dementsprechend lässt sich (13) auf einen dem Ausdruck des Falles a ähnlichen Ausdruck zurückführen:

$$z_a({}^6\Sigma_\Omega; {}^2\Sigma_{\Omega'}) = \int \psi_a^*({}^6\Sigma_\Omega) z \psi_a({}^2\Sigma_{\Omega'}) d\tau. \quad (14)$$

Beachten wir, dass zwischen der z -Koordinate im raumfesten und den η, ζ Koordinaten im molekularen System die Beziehung $z = \eta \sin \vartheta + \zeta \cos \vartheta$ besteht, so ergibt sich auf Grund der Gleichungen (14), (9) und (7):

$$\begin{aligned}
 z_a({}^6\Sigma_{+3/2}, J, M; {}^2\Sigma_{+1/2}, J' M) &= [l_1^* h_3 \int \Phi_0^*({}^4\Pi_{+3/2}) \eta \Phi_0({}^4\Sigma_{+1/2}) d\tau + \\
 &+ l_4^* h_5 \int \Phi_0^*({}^4\Sigma_{+3/2}) \eta \Phi_0({}^4\Pi'_{+1/2}) d\tau] \int u_{J,+3/2,M}^* u_{J',+1/2,M} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\omega,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 z_a(6\Sigma_{+1/2}, J, M; 2\Sigma_{+1/2}, J', M) &= [m_1^* h_4 \int \Phi_0^*(4\Pi_{+1/2}) \zeta \Phi_0(4\Pi_{+1/2}) d\tau + \quad (15) \\
 &+ m_2^* h_5 \int \Phi_0^*(4\Pi'_{+1/2}) \zeta \Phi_0(4\Pi'_{+1/2}) d\tau + m_3^* h_3 \int \Phi_0^*(4\Sigma_{+1/2}) \zeta \Phi_0(4\Sigma_{+1/2}) d\tau] \\
 &\quad \int u_{J,+1/2,M}^* u_{J',+1/2,M} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\omega, \\
 z_a(6\Sigma_{-1/2}, J, M; 2\Sigma_{+1/2}, J', M) &= [m_1^{*\prime} h_3 \int \Phi_0^*(4\Pi'_{-1/2}) \eta \Phi_0(4\Sigma_{+1/2}) d\tau + \\
 &+ m_5^{*\prime} h_4 \int \Phi_0^*(4\Sigma_{-1/2}) \eta \Phi_0(4\Pi_{+1/2}) d\tau] \int u_{J,-1/2,M}^* u_{J',+1/2,M} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\omega.
 \end{aligned}$$

Entsprechende Ausdrücke gelten für die Elemente $z_a(6\Sigma_{-1/2}; 2\Sigma_{-1/2})$, $z_a(6\Sigma_{-1/2}; 2\Sigma_{+1/2})$ und $z_a(6\Sigma_{-1/2}; 2\Sigma_{-1/2})$. Die absoluten Werte der Amplitudenfaktoren

$$\int u_{J,\Omega,M}^* u_{J',\Omega',M} \sin \vartheta \frac{\sin}{\cos} \vartheta d\vartheta d\omega$$

können wir aus einer Arbeit von KRONIG entnehmen (KRONIG 1927). Die Größen, die man erhält, wenn man die Ausdrücke (15) durch die absoluten Werten des betreffenden Amplitudenfaktors dividiert, seien mit A_3 , A_2 , A_1 , die anderen drei entsprechenden Größen mit A'_3 , A'_2 , A'_1 bezeichnet. Durch Spiegelung am Koordinatenursprung kann man Beziehungen zwischen A_i und A'_i aufstellen, die von der Symmetrie der an den Übergängen beteiligten Σ -Terme und von der Änderung der Rotationsquantenzahl abhängen. So erhalten wir:

$$A'_3 = (-1)^{\Sigma_2 + \Sigma_6 + 4J+1} A_3; \quad A_1 = (-1)^{\Sigma_2 + \Sigma_6 + 4J+1}$$

$$A'_2 = (-1)^{4J+1} A_2 \text{ und } = 0, \text{ wenn } \Sigma_2 \neq \Sigma_6.$$

Σ_2 ist dabei 0 oder 1, je nachdem die Symmetrie der 2Σ -Terme + oder — ist; Σ_6 hat analoge Bedeutung.

Die Intensitätsformeln, die man auf diese Weise erhält, enthalten die drei Konstanten A_3 , A_2 , A_1 . Mit einer guten Näherung können wir aber in den grossen Energiedifferenzen, die in den Koeffizienten der Gleichungen (7) vorkommen, die Multiplettaufspaltung der Terme vernachlässigen, und dann einen weiteren Zusammenhang zwischen A_3 und A_1 finden. Eine ausführlichere Betrachtung ergibt

$$A_3 = (-1)^{\Sigma_2 + \Sigma_6 + 4J+1} \sqrt{2} A_1. \quad (17)$$

Die möglichen Zweige sind in Abbildung 1 angegeben, und die diesbezüglichen Intensitätsformeln sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Quantenzahl J bezieht sich durchweg auf den Endzustand.

Aus den Intensitätsformeln ergibt sich als eine allgemeine Eigenschaft, dass die Zweige mit $\Delta K - \Delta J = \pm 3$ kaum beobachtbar sind, nämlich die

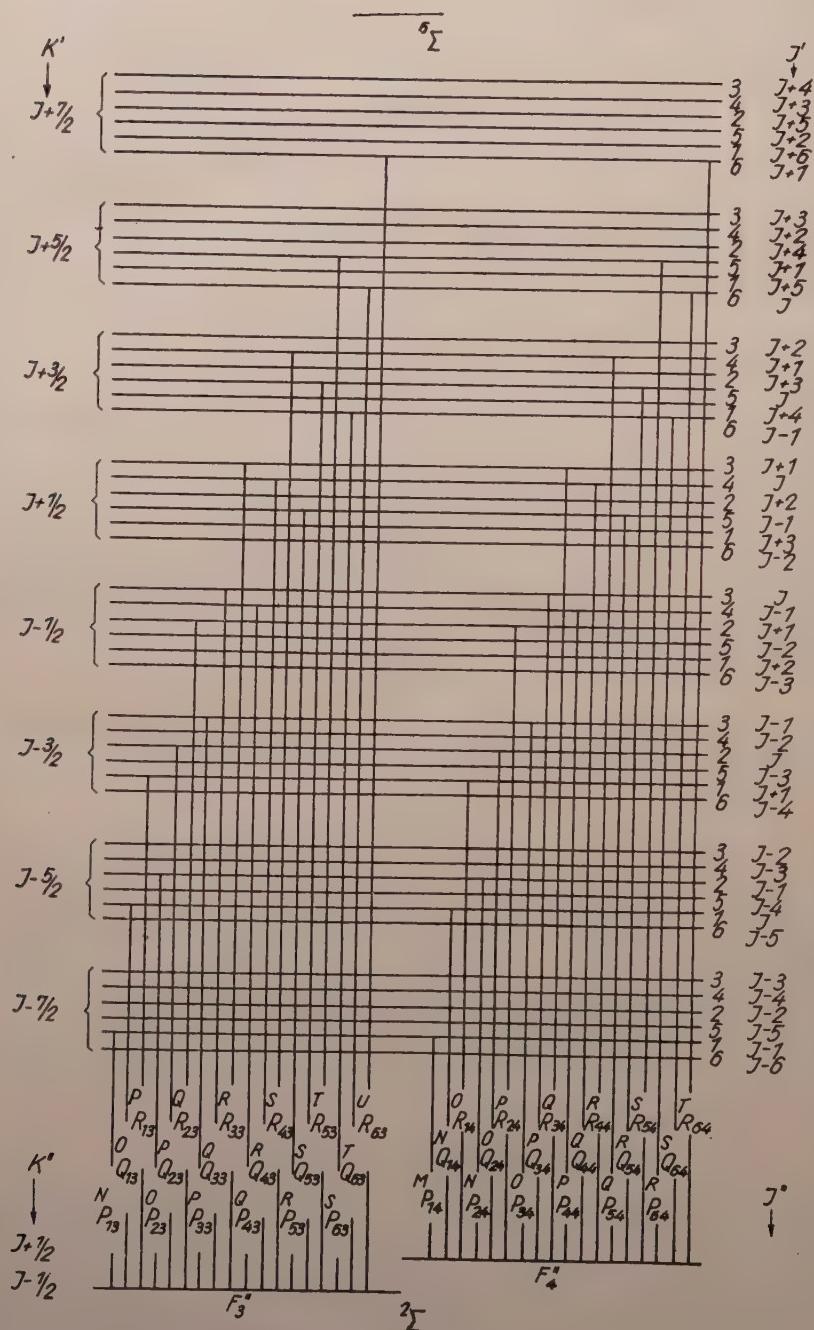


Abb. 1

	${}^6\Sigma^+$	${}^6\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+$
${}^N P_{13}$	$\frac{5}{8} \frac{(J + 1/2)(J - 1/2)}{J(J-1)} [$	0
${}^O Q_{13}$		0
${}^P R_{13}$	$\frac{5}{8} \frac{(J + 3/2)(J - 1/2)}{(J + 1)^2 J} [$	$\frac{5}{2} \frac{(J + 3/2)(J - 1/2)}{(J + 1)^2 J} A_1^3$
${}^O P_{23}$	$+ A_2^3]$	0
${}^P Q_{23}$	$\frac{(J + 1/2)(J - 1/2)(J - 3/2)}{16(J + 1)^2 J^2} [$	$\frac{(J + 1/2)(J - 1/2)(J - 3/2)(J + 2)^2}{(J + 1)^2 J^2} A_1^3$
${}^Q R_{23}$	$+ 1/2)]$	0
${}^P P_1$		
${}^Q Q_1$		
R_2		



$^M P_{14}$ und $^U R_{63}$ Zweige mit $\Delta K = \pm 4$ und $\Delta J = \pm 1$ fehlen vollständig, während die $^N Q_{14}$ und $^T Q_{63}$ Zweige mit $\Delta K = \pm 3$ und $\Delta J = 0$, weiterhin die $^O R_{14}$ und $^S P_{63}$ Zweige mit $\Delta K = \pm 2$ und $\Delta J = \mp 1$ sich mit der J Quantenzahl umgekehrt proportional vermindern. Das letztere ist gültig auch für die Zweige mit $\Delta K = \Delta J = 0$, nämlich für die $^Q Q_{33}$ und $^Q Q_{44}$ Zweige. Die Intensitäten aller anderen nicht verschwindenden Zweige nehmen mit J proportional zu (abgesehen vom Boltzmann-Faktor).

LITERATUR

1. R. SCHLAPP, Phys. Rev., **39**, 806, 1932.
2. A. BUDÓ und I. KOVÁCS, Zs. f. Phys., **116**, 693, 1940; **117**, 612, 1941.
3. R. S. MULLIKEN, Phys. Rev., **32**, 880, 1928.
- W. H. J. CHILDS und R. MECKE, Zs. f. Phys., **68**, 344, 1931.
4. B. KLEMAN und E. WERHAGEN, Ark. f. Fys., **6**, 399, 1953.
5. A. LAGERQVIST, Privatmitteilung, 1956.
6. A. BUDÓ und I. KOVÁCS, Act. Phys. Hung., **4**, 273, 1954.
7. R. DE L. KRONIG, Zs. f. Phys., **45**, 458, 1927.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ОДНОЙ РЕДКОЙ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛОСЕ

И. КОВАЧ и О. СКАРИ

Резюме

Вычислено распределение интенсивностей в возможных ветвях интеркомбинационных полос ${}^6\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\pm$, ${}^6\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\mp$, с помощью собственных функций модели молекулы, содержащей пять электронов. Изображены схемы энергетических уровней возможных 36 ветвей.

KURZE MITTEILUNGEN — BRIEF REPORTS —
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

FERROMAGNETIC RESONANCE ABSORPTION IN PERMENORM AT 1,64 CM WAVELENGTH

By

P. HEDVIG

(Received: V. 10. 1958)

We have investigated the ferromagnetic resonance absorption in a circular disc-sample of permenorm. The sample was cut out of a transformer sheet, and had a diameter of 4 mm. The permenorm disc was placed into a cavity resonator.

As roentgen-spectrographic analysis showed, the specimen was a strongly deformed single crystal, the deformation having been caused by the mechanical treatment of the transformer sheet.

The measurements were made using a silicon-wolfram crystal harmonic generator as microwave energy source driven by a 2K25 reflex klystron. (Fig. 1 RK, X.) A TE₀₁₂ X-band cavity served as a frequency meter coupled to the energy source with the Bethehole coupler "B". The wavemeter-cavity resonance was indicated by means of a crystal detector D_1 and galvanometer G_1 .

The doubled frequency from the harmonic generator was fed into a rectangular waveguide which had a cut-off wavelength of about 2 cm. As a resonator at 1,6 cm we used an X-band waveguide section (MR) coupled to the energy source by means of a balanced hybrid T junction (T).

The sample was placed on the movable end-wall of the cavity, at microwave magnetic field maximum. The external static magnetic field was oriented

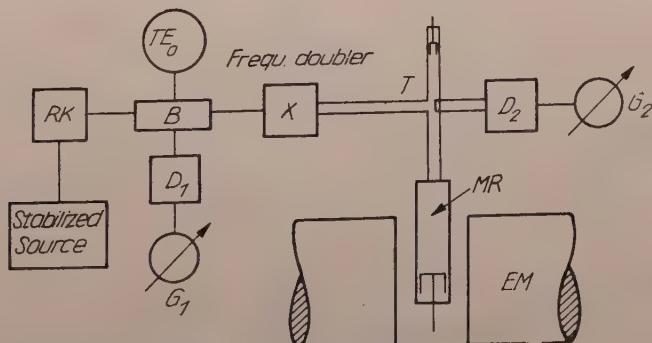


Fig. 1. Experimental arrangement

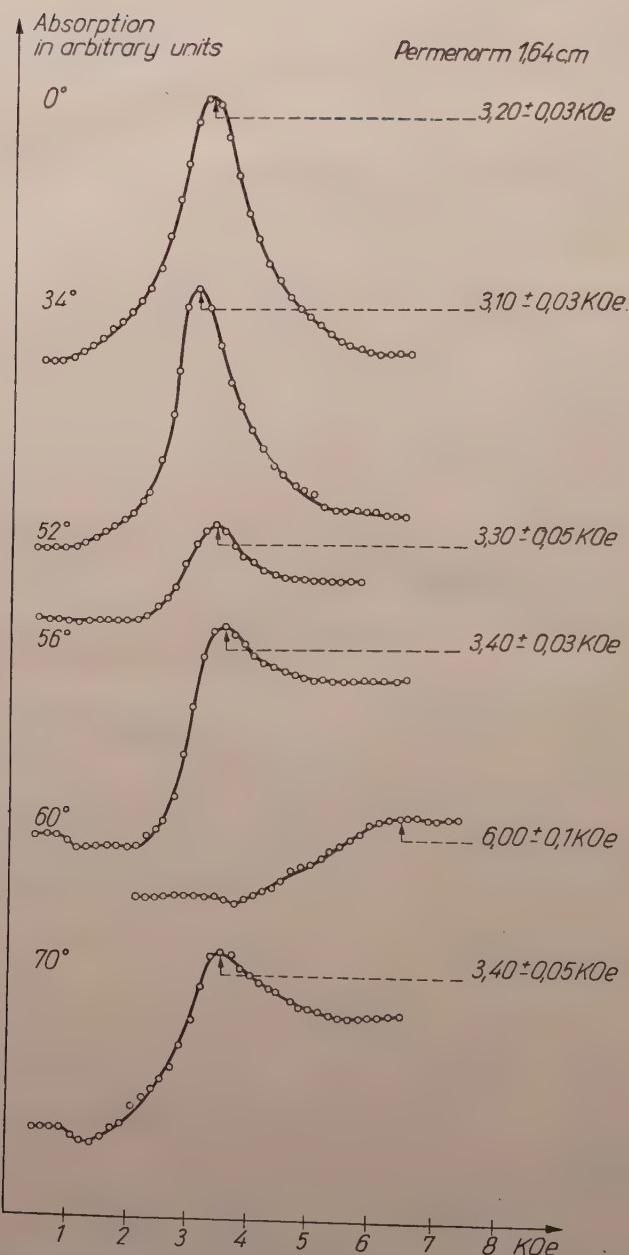


Fig. 2. Ferromagnetic resonance curves at various orientations of the sample

to be perpendicular to the wide-wall of the rectangular cavity, and so perpendicular to the microwave magnetic field. The electromagnet (*EM*) was capable of generating magnetic field up to 8000 oersteds.

The frequency was kept constant (1,64 cm) during the measurements and the external magnetic field was varied. The change of the reflexion coefficient of the cavity was measured as a function of the external magnetic field. The reading of the galvanometer G_2 is supposed to be approximately proportional to the magnetic energy absorption, if the hybrid *T* bridge is correctly balanced [1].

The magnetic field strength was measured simply with a proton-resonance calibrated ammeter. The accuracy of the magnetic field measurements is believed to be of about 1%.

Some of our results are shown in Fig. 2. The circular disc-sample rotated around its symmetry axis and the different curves of Fig. 2 correspond to different positions of the sample. The results can be summarized as follows:

a) The specimen shows a resonance absorption near 3 kilooersteds at 1,64 cm wavelength. The resonance field shifts as the orientation of the sample varies (Fig. 2). The shift becomes extremely great at 60° accompanied by a great distortion of the curve.

b) The shape and the half-width of the resonance line varies considerably with the orientation of the sample. The line has a remaining absorption at its high-field wing, as can be shown from the theoretical discussion of KITTEL[2] and BLOEMBERGEN [3]. This remaining absorption and the corresponding asymmetry of the resonance curve usually is not too great with respect to the absorption maximum. In our case, however, probably because of the mechanical treatment of the specimen, a very great asymmetry appears, that varies with the probe orientation. At 0° p. e. (see Fig. 2) the line is almost symmetric, at 60° , however, the line is extremely distorted because of the great asymmetry.

c) The variation of the resonance field and the line shape has a periodic character. Varying the probe orientation through 180° we can observe the same shift and shape of the ferromagnetic resonance line.

The data of the Fig. 2 for the resonance fields are mean values of 3—5 measurements. Some further investigations are in progress.

The author is greatly indebted to Mr. L. PÁL for his valuable discussions, to Mr. F. TÓTH for helping to carry out the measurements and to Mr. L. CSORDÁS for making the roentgen-spectrographic investigations.

REFERENCES

1. L. R. BICKFORD, Phys. Rev., **78**, 449, 1950.
2. C. KITTEL, Phys. Rev., **71**, 270, 1947.
3. N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev., **78**, 572, 1950.

LETTER TO THE EDITOR

ANNIHILATION OF POLARIZED POSITRONS IN FERROMAGNETIC MATERIALS

(Received XI. 18. 1957)

I. Introduction

In connection with the annihilation of positrons in metals several problems are to be solved. One of the most important tasks is the identification of those electrons of the metal which are responsible for the annihilation of positrons. Formerly it has been a generally accepted view that only free electrons are involved in the process of annihilation [1]. Investigating the angular correlation of the two-photon annihilation radiation AMBROSINO and CLOIZEAU [2] have suggested the possibility of positron and "core" electron interactions.

Observation of the annihilation of polarized positrons in ferromagnetic materials would probably be very helpful in solving this problem.

The positrons in their great majority lose their energies when entering a metal and after slowing down reach thermal energies corresponding to the metal temperature. Let us suppose that a positron having this extremely small momentum interacts with an electron at rest. In the annihilation radiation two photons of energy mc^2 are produced which, owing to the law of conservation of energy and momentum, fly in opposite directions. However, if the electron or the positron, or both have some momentum, the photons will carry this momentum and consequently the angle between the photon directions will differ from 180° .

II. The photon momentum distribution

If $D_-(\mathbf{p}^-)$ and $D_+(\mathbf{p}^+)$ are the electron and positron momentum distributions, respectively, and $\langle \psi_-, \psi_+ | H | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \rangle$ is the matrix element of transition, then the probability $W(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$ that the photon momentum is $\mathbf{k} \hbar = \mathbf{k}_1 \hbar + \mathbf{k}_2 \hbar$ may be written as follows :

$$w(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \int \int D_-(\mathbf{p}^-) D_+(\mathbf{p}^+) | \langle \psi_-, \psi_+ | H | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \rangle |^2 d\mathbf{p}^- d\mathbf{p}^+ d\mathbf{k}.$$

The distribution function of electrons according to Fermi statistics is given by

$$D_-(\mathfrak{p}^-) = \text{const.} \frac{1}{1 + e^{\frac{E(\mathfrak{p}^-) - \theta}{KT}}}.$$

For positrons the Boltzmann distribution function

$$D_+(\mathfrak{p}^+) = \text{const. } e^{-\frac{E(\mathfrak{p}^+)}{KT}}$$

can be used and from the quantum theory of radiation it follows that

$$(\psi_-, \psi_+ | H | \mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2) \sim \int \psi_-(\mathfrak{r}) \psi_+(\mathfrak{r}) e^{-i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}} d.\mathfrak{r}$$

If electrons and positrons are represented by plane waves, ($|H|$) will be zero except for

$$\mathfrak{p}^- + \mathfrak{p}^+ = \mathfrak{k}_1 \hbar + \mathfrak{k}_2 \hbar = \mathfrak{k} \hbar,$$

when ($|H|$) is constant. Therefore

$$W(\mathfrak{k}) d\mathfrak{k} = R \cdot D_+(\mathfrak{p}^+) D_-(\mathfrak{k} \hbar - \mathfrak{p}^+) d\mathfrak{k}.$$

At normal temperatures $\mathfrak{p}^+ \approx 0$ and $D_+(\mathfrak{p}^+) \approx \text{const.}$, consequently

$$W(\mathfrak{k}) \sim D_-(\mathfrak{k}).$$

It is only the distribution of k_z which can be determined by angular correlation measurements when measuring the photon momentum distribution.

Let us now consider the function

$$W(k_z) \sim D_-(k_z).$$

Assuming the free electrons of a metal to represent a completely degenerated Fermi-gas, the end points of the momentum vectors form a compact sphere of radius p_0^- in the momentum space. The probability that the momentum component p_z^- falls between p_z^- and $p_z^- + dp_z^-$ can be obtained by dividing the volume of the spherical sector of thickness dp_z^- at a distance p_z^- from the origo by the volume of the sphere

$$D_-(p_z^-) dp_z^- = \frac{[(p_0^-)^2 - (p_z^-)^2] \pi dp_z^-}{\frac{4}{3} \pi (p_0^-)^3},$$

$$D_-\left(\frac{p_z^-}{p_0^-}\right) \sim 1 - \left(\frac{p_z^-}{p_0^-}\right)^2.$$

If the angle between the photon directions is $\pi - \vartheta$, then the following relation holds :

$$\vartheta = \frac{p_z^-}{m c}.$$

Thus the photon angular correlation function is

$$W(k_z) \sim W(\vartheta) \sim 1 - \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^2,$$

where ϑ_0 is the maximum value of the angle.

The angular correlation of photons has been studied for various metals [3]. The verification of the theory outlined above has been essentially successful. The experimentally determined correlation function is of an inverted parabolic form, having, however, a "tail" at greater angles. The difference between theory and experiment may have two explanations.

1. The theoretical result is inaccurate because of the simplifying assumptions.

2. The bound electrons are also responsible for the annihilation, and the higher momenta of the bound electrons may explain the existence of a "tail" in the angular correlation function.

First let us consider the assumptions leading to the relation

$$W(\vartheta) \sim 1 - \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^2.$$

a) It has been assumed that the positrons may be represented by plane waves. This assumption, however, is not true. There is, in fact, a repulsive Coulomb force between the positron and the positive metallic ions. Thus the positron wave function vanishes within the ion volumes. This is the so-called "excluded volume" effect.

b) Similarly, the true electronic wave function also differs from a plane wave. The degeneration of the free electron gas is not complete. At room temperature the ground state has to be represented by a superposition of plane waves and not by a single plane wave.

The wave functions of electrons and positrons may have such Fourier components which correspond to higher momenta and therefore the photon emission probability for $k \hbar > p_o^-$ may differ from zero.

It has been shown by R. A. FERREL [4] that by eliminating the above approximations the discrepancy between theoretical and experimental values will probably disappear. In this case, contrary to the generally accepted theory, the bound electrons do not play any part in the annihilation process.

III. The annihilation of polarized positrons

It seems very probable that this problem can be cleared up experimentally. The proposed experiment is the following.

The core electrons or more accurately the electrons of the $3d$ shell can be polarized by magnetization in ferromagnetic materials. When bombarding a ferromagnetic material by longitudinally polarized positrons, the number of electron-positron pairs colliding in the singlet state will depend on the direction of magnetization. In the case of iron, for instance, the spins of two of the $3d$ shell electrons are parallel and four of them are opposite to the direction of magnetization. If the positron spins are parallel to the direction of magnetization, change of this direction into the opposite will increase the intensities of photons having higher momenta. If I is the photon intensity at an angle ϑ ($\vartheta > \vartheta_0$) assuming the iron not to be magnetized, then for parallel magnetization the intensity becomes

$$I_p = \frac{2}{3} PI$$

and for antiparallel magnetization

$$I_a = \frac{4}{3} PI,$$

where P is the polarization degree of positrons. In the case of the core electrons not being exclusively responsible for the "tail" of the angular correlation function, the change in intensity will be reduced. In spite of the strong magnetic field the electron-positron pairs colliding in the triplet state cannot annihilate by a two-photon emission because singlet and triplet states can be mixed by a magnetic field only in a bound positron-electron system (positronium) [5]. On the other hand it is well known that a bound electron-positron state cannot occur in metals.

IV. Polarization of positrons

During the experiments carried out for the verification of the two-components neutrino theory the positrons emitted in the β decay have been found to be highly polarized. The distribution function of the positrons having spin $1/2 \ h \ \sigma$, momentum p and energy E is the following [6]

$$\omega(\sigma) = S \left(1 + b \frac{m}{E} + G \frac{\sigma \cdot p}{E} \right),$$

where S , b and G are functions of the energy, the nuclear matrix elements and the coupling constants of the various types of β interactions. The positron polarization degree in a direction parallel to p is given by

$$P = \frac{S \left[1 + b \frac{m}{E} + G \frac{P}{E} \right] - S \left[1 + b \frac{m}{E} - G \frac{P}{E} \right]}{S \left[1 + b \frac{m}{E} + G \frac{P}{E} \right] + S \left[1 + b \frac{m}{E} - G \frac{P}{E} \right]} = \frac{G \frac{P}{E}}{1 + b \frac{m}{E}}.$$

Supposing that only scalar and tensor interactions exist and the Fiertz interference terms vanish, then b will be zero and $G = 1$ according to the two-components neutrino theory. Therefore

$$P = \frac{P}{E} = \frac{v}{c}.$$

Thus the polarization of high-energy positrons is almost complete.

The depolarization of positrons during slowing down is negligible. During scattering in atomic Coulomb fields the polarization may change from a longitudinal into transversal direction, the spin direction, however, remains unchanged.

No depolarization occurs if the magnetization is parallel to the spin, in the position of magnetic inhomogeneity, however, where spin direction and magnetization are not parallel, depolarization may take place [7].

Therefore complete magnetic homogeneity has to be carefully ensured during experiments.

TELEGDI's measurements in photoemulsions [8] and those of LANE in fused quartz on electrons [9] have shown that no serious difficulties were caused by depolarization.

* * *

When our work presented here had already been finished we learned of the experiments carried out by HANNA and PRESTON [10] which are in accordance with our considerations. It can be seen from their results that, in contradiction to Ferrel's assumption, the 3 d shell electrons do participate in the annihilation process.

I. LOVAS

Central Research Institute for Physics
of the Hungarian Academy of Sciences

REFERENCES

1. S. BERKO and F. L. HEREFORD, Rev. Mod. Phys., **28**, 308, 1956.
2. J. DES CLOIZEAU and G. AMBROSINO, Comptes Rendus, **237**, 1069 1953.
3. G. LANG, S. De BENEDETTI and R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev., **99**, 596, 1955.
4. R. A. FERREL, Rev. Mod. Phys., **28**, 308, 1956.
5. M. DEUTSCH and K. SIEGBAHL, Beta and Gamma Ray Spectroscopy Ch. XXI. V.
6. H. D. JACKSON, S. B. TREIMAN and H. W. WYLD, Phys. Rev., **106**, 517, 1957.
7. H. A. TOLHOEK, Rev. Mod. Phys., **28**, 277, 1956.
8. H. I. FRIEDMAN and V. L. TELEGDI, Phys. Rev., **105**, 1681, 1957.
9. LANE et al., Bull. Am. Phys. Soc., II. Vol. 2, No 5, 1957.
10. S. S. HANNA and R. S. PRESTON, Phys. Rev., **106**, 1363, 1957.

ON THE DECAY OF POSITIVE K-MESONS

(Received : II. 20. 1958)

At present six decay modes of positive K mesons are known :

$\tau \rightarrow \pi^+ + \pi^+ + \pi^-$	6%	$K_{\mu_3} \rightarrow \pi^\circ + \mu^+ + \nu$	4%
$\tau' \rightarrow \pi^+ + \pi^\circ + \pi^\circ$	2%	$K_{\mu_2} \rightarrow \mu^+ + \nu$	57%
$\Theta \rightarrow \pi^+ + \pi^\circ$	27%	$K_{e_3} \rightarrow \pi^\circ + e^+ + \nu$	4%

We make the following assumptions :

1. At most two K -particles exist, namely τ and Θ mesons.
2. Following SCHWINGER [1] we assume the direct $K\pi$ interaction.
3. According to WENTZEL [2] the decay of a Θ meson can be described by diagram 1. In the Figure Y means a hyperon, N a nucleon.

4. We suggest here, that the decay of a τ mesons happens through a virtual Θ meson (diagram 2). This implies, that there is no interaction such as represented by diagram 3. If namely such an interaction would exist, the decay of a τ meson would occur according to diagram 4, because the coupling constant of direct $K\pi$ interaction is smaller than the coupling constant of $N\pi$ interaction. (This will be confirmed by the considerations of this letter too.) Thus in our assumption is implied that for the couplings $g_1 \bar{\psi}_N \psi_\Lambda \Phi_\Theta$ and $g_2 \bar{\psi}_N \gamma_5 \psi_\Lambda \Phi_\tau$, $g_1 \gg g_2$ or $g_2 = 0$. Here the parity doublet of hyperons in contrast to LEE and YANG [3] does not exist.

The decay of a τ' meson in our scheme is possible through a virtual $\Theta^\circ \rightarrow 2\pi^\circ$ (τ'_{Θ°) and through a virtual $\Theta^\circ \rightarrow \pi^+ + \pi^\circ$ (τ'_{Θ°). The decay of a τ meson is only possible through a virtual $\Theta^\circ \rightarrow \pi^+ + \pi^-$. If we take into account that the probability of occurrence is larger for τ than for τ' , we get the result

$$R = -\frac{W(\Theta^\circ \rightarrow 2\pi^\circ)}{W(\Theta^\circ \rightarrow \pi^+ + \pi^-)} \ll 1.$$

The decay of K_{μ_2} is represented in diagram 5 according to DALLAPORTA [4]. Naturally this is a decay of a Θ meson and obviously the decay of K_{μ_3} can be regarded as the decay of a τ meson through a virtual Θ meson (diagram 6).

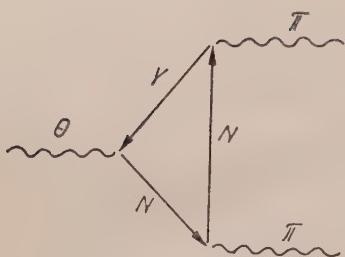


Fig. 1

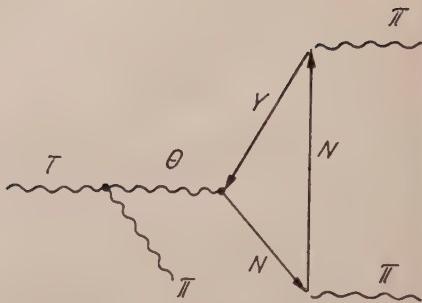


Fig. 2

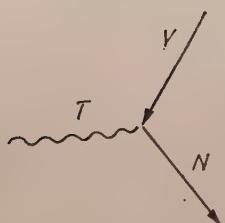


Fig. 3

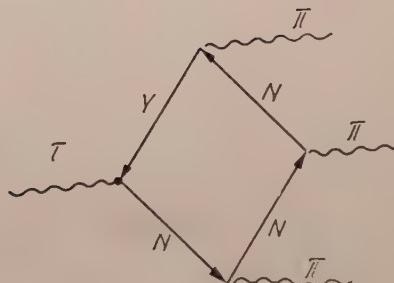


Fig. 4

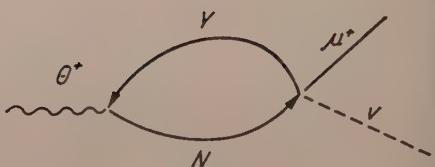


Fig. 5

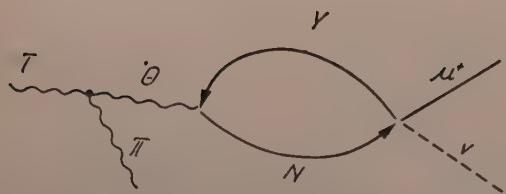


Fig. 6

Let us examine the diagrams for τ'_{Θ^+} , Θ^+ , K_{μ_3} , K_{μ_2} . Taking into consideration, that the matrix elements are independent of the moment of the π meson which is produced in the direct $K\pi$ interaction we have

$$\frac{W(\tau'_{\Theta^+})}{W(\Theta^+)} \approx \frac{W(K_{\mu_3})}{W(K_{\mu_2})} = c.$$

If we assume the equality $W(\tau'_{\Theta^+}) = W(\tau')$, the experiments result in

$$\frac{2\%}{27\%} \approx \frac{4\%}{57\%}.$$

This is a very good agreement. The above assumption, however, excludes the decay $\Theta^+ \rightarrow 2\pi^0$. From our scheme, on the other hand, follows more exactly the equality

$$R = \frac{W(\Theta^+ \rightarrow 2\pi^0)}{W(\Theta^+ \rightarrow \pi^+ \pi^-)} = \frac{W(\tau') - \frac{W(K_{\mu_3})}{W(K_{\mu_2})} W(\Theta^+)}{W(\tau')}.$$

The quantity c , which has a numerical value $\frac{1}{14}$, gives the dimensionless coupling constant of direct $K\pi$ interaction. As we mentioned, it is indeed smaller than the coupling constant of $N\pi$ interaction, but naturally it represents a strong interaction too.

The author is indebted to G. MARX for valuable discussions and to G. DOMOKOS for having called his attention to the letter of MATINIAN [5] on a similar subject.

P. SURÁNYI

Department of Cosmic Rays of the Central Research Institute of Physics of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

REFERENCES

1. J. SCHWINGER, Phys. Rev., **104**, 1164, 1956.
2. G. WENTZEL, Phys. Rev., **105**, 505, 1956.
3. T. D. LEE and C. N. YANG, Phys. Rev., **102**, 519, 1956.
4. G. COSTA and N. DALLAPORTA, Nuovo Cim., **2**, 519, 1955.
5. S. G. MATINIAN, ЖЭТФ **32**, 930, 1957.

C. F. Weiss : Radioaktive Standardpräparate

Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin, 232 Seiten

Der Autor hat mit diesem kleinen, ausgezeichnet geschriebenen Buch eine Lücke ausgefüllt. In der sich rasch entwickelnden kernphysikalischen Literatur ist nämlich noch kein Buch mit einem ähnlichen Charakter erschienen. Es wird hier kritisch alle an verschiedenen Stellen erschienene Fachliteratur zusammengefasst, die mit den Messmethoden und der zu präzisen Messungen notwendigen Standardherstellung im Zusammenhang stehen, und damit wird der radioaktiven und kernphysikalischen Forschung ein grosser Dienst geleistet. Es wird auf die oft sehr überraschenden Widersprüche, welche im Zusammenhang mit der Messung sogar fundamentaler radioaktiver Konstante in der Literatur vorzufinden sind sowie auf einige Schwierigkeiten der Messungen und auf die Ursache der diese Widersprüche hervorrufenden Messfehler sehr klar hingewiesen.

Das Buch ist in zwei Teile geteilt. In dem ersten Teil in sechs Kapiteln über 193 Seiten sind die Eigenschaften, Herstellung und Bestimmung der Aktualität des radioaktiven Standards dargestellt, und es werden die Eigenschaften, Herstellung und Eichung der gebräuchlichen α , β , γ und Neutronestandards ausführlich beschrieben. Besonders ausführlich über 56 Seiten, wird die Radiumstandardisierung behandelt. Wie begründet dies ist, wird beim Lesen klar. Die verschiedenen Messungen, die sich auf die Zahl der in einem Gramm Radium pro Sekunde zerfallenden Atome beziehen, geben ziemlich verschiedene Resultate, zwischen 3,6—3,72 $\cdot 10^{10}$, was eine Differenz von mehreren Prozenten bedeutet. Deswegen musste die Curie-Einheit ganz willkürlich als $3,700 \cdot 10^{10}$ Atomzerfälle/sec definiert werden, und so ist es keineswegs möglich, genau anzugeben wieviel Curie ein Gramm Radium äquivalent

ist. Dem Autor gemäss ist zur Zeit 0,986 Curie/gr die annehmbare spezifische Aktivitätsangabe des Radiums. Der mit diesem ganzen Gebiet wohlvertraute Verfasser weist mit sicherer Kritik darauf hin, dass die Genauigkeit der Eichmessungen, die mit Hilfe der γ -Strahlung durchgeführt sind, in den meisten Fällen weit niedriger ist, als es die die Messungen durchführenden Autoren angeben; so ist der Fehler sehr selten kleiner als 1%. Der Grund hierfür ist, wie auch hier richtig darauf hingewiesen wird, das komplizierte und noch heute nicht genau bekannte γ -Spektrum des Radiums, und die sich voneinander unterscheidenden Messanordnungen der verschiedenen Autoren.

In dem zweiten Teil werden über 23 Seiten in drei Kapiteln die absoluten Messmethoden der Radioaktivität der Präparate behandelt, nämlich: I. Ionisationsmethoden, II. Zählmethoden, III. Kalorimetrische Methoden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das Buch für die Entwicklung der Kernphysik von grossem Nutzen ist, indem es die Aufmerksamkeit auf die Unsicherheit und unbegründet hohe Fehlergrenze in der Messung sogar der fundamentalen Konstanten dieses Gebietes lenkt. Dass die Wichtigkeit dieser fundamentalen Messungen bisher noch nicht gewürdigt wurden ist vielleicht — außer in den Schwierigkeiten des Problems — in der schnellen, stürmischen Entwicklung der Kernphysik begründet.

Das Buch wird in den sich mit kernphysikalischen Forschungen befassenden Instituten ein sehr nützlicher Ratgeber sein, indem es den jungen Forscher darauf aufmerksam macht, welche Gesichtspunkte bei dem Planen von Messanordnungen zu beachten sind, um die Messfehler zu verringern.

Prof. Dr. A. SZALAY

Kernphysikalisches Institut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Debrecen

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1958. V. 9. — Terjedelem: 7,50 (A/5) füv. 12 ábra

45605/58 — Akadémiai Nyomda Budapest — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

R. W. Pohl: Zur Elektronenleitung in Kristallen ohne metallische Bindung — Р. В. Поль:	3
К электронной проводимости кристаллов с неметаллической связью	
W. Buckel, R. Hilsch und G. v. Minnigerode: Einfluss der plastischen Deformation bei tiefen Temperaturen auf die Supraleitung des Galliums — В. Буккель, Р. Гильш и Г. Миннегероде : Влияние пластической деформации при низких температурах на сверхпроводимость галлия	5
F. Seitz: On the Relationship between Dislocations and Vacancies — Ф. Сейц:	19
О связи между источниками дислокаций и вакансий	
A. Szalay: The Role of Humus in the Geochemical Enrichment of U in Coal and other Bioliths — Ш. Салаи : Роль гумуса в процессе геохимического обогащения урана в угле и в других биолитах	25
I. Náray-Szabó: Zusammenhang zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften des Glases I — И. Нарай-Сабо : О связи между структурой и физическими свойствами стекла I	37
A. Bohun: Photostimulierte Elektronenerscheinungen bei verfärbten NaCl-Kristallen — А. Богун: Фотостимулированные электронные явления в окрашенных кристаллах NaCl	65
R. Kaischew: Zur Theorie der Kristallisationsgeschwindigkeit — Р. Каишев: Замечания к теории скорости роста кристалла	75
J. Boros: Einige Bemerkungen zum Gyulai-Hartlyschen Druckeffekt — Й. Борош:	83
Замечания к эффекту давления Дьюлай—Гартли	
F. Fáthy and F. Bokovszky: Elementary Method for the Calculation of the Lattice Energies of the NaCl Crystal — Ф. Фати и Ф. Буковски : Элементарный способ вычисления энергии решетки кристалла NaCl	89
F. Bokovszky: Wiederholbare Schritte und Periodizität beim Kristallwachstum — Ф. Буковски : Повторяемые шаги и периодичность при росте кристалла	109
Gy. Zimonyi: On the Mechanism of the Growth of quartz Crystals — Д. Зимони:	119
Механизм роста кристаллов кварца	
K. Árkosi und Z. Morlin: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an NaCl-Kristallen — К. Аркоши и З. Морлин: Электронно-микроскопическое исследование кристаллов	129
B. Jessenzszy: Beiträge zum Mechanismus des NaCl-Kristallwachstums — Б. Есенски:	147
К механизму роста кристаллов NaCl	
P. Tomka: Zur Parallelmessung der elektrischen Leitfähigkeit von additiv verfärbten und unverfärbten Alkalihalogenidkristallen — П. Томка: К одновременному измерению электрической проводимости щелочногалогенидных, окрашенных аддитивным способом, и неокрашенных кристаллов	161
Z. Bodó: The Solution of the Boltzmann Equation by Assuming a Constant Relaxation Time — З. Бодо: Решение уравнения Больцмана при предложении постоянного времени релаксации	177

A. Budó, I. Ketskeméty, E. Salkovits und L. Gargya: Über die Bestimmung des wahren Polarisationsgrades des Fluoreszenzlichtes von Lösungen — А. Будо, И. Кечкемети, Э. Шалькович и Л. Гардья: Определение действительной степени поляризации света флюресценции растворов	181
E. Bujdosó, L. Medveczky and A. Szalay: Investigation of the Uranium Content of Coal Ashes with Nuclear Emulsion — Э. Буйдошо, Л. Медвецки и А. Салаи: Иссле- дование содержания урана в золах углей	195
L. Gombay, J. Gyulai und J. Láng: Über die Bestimmung der Konzentration und der Beweglichkeit der Ladungsträger in gemischten Halbleitern — Л. Гомбай, Й. Дьюлай и Й. Ланг: Об определении концентрации и подвижности носителей зарядов в полупроводниках смешанного типа	203
L. Medveczky und A. Polster: Eine neue kernphysikalische Emulsion Forte P/22 (Her- stellung und Eigenschaften) — Л. Медвецки и А. Полстер: Новая ядерная эмulsия Фортэ Р/22	211
E. Nagy: On the Thermal Turnover of Germanium Rectifiers — Э. Надь: О терми- ческом изломе характеристики германиевых выпрямителей	231
E. Nagy and J. Weiszburg: Electrical Properties of Electroluminescent SiC Crystals — Э. Надь и Й. Вейсбург: Об электрических свойствах электролюминесцен- тного кристалла SiC	235
E. F. Pócsa: Eine einfache Methode zur Bestimmung des Auflösungsvermögens von Photoschichten — Й. Поща: Простой метод для определения разрешающей способности слое фотоемульсии	241
K. Sasvári: On the Construction of the Lattice of Ionic Crystals from the View-point of Close Packing — К. Шашвари: Построение структуры ионных кристаллов на основе плотнейшей упаковки	245
I. Tarján und Gy. Turchányi: Zu Kusnezows »gegenseitigem Schleifverfahren« — И. Тарьян и Д. Турчани: К методу взаимного шлифования Кузнецова	261
J. D. Bernal: The Importance of Symmetry in the Solids and Liquids — Й. Д. Бернал: О значении симметрии в теории твердых и жидких тел	269
G. Pócsik: On the Integrals of Motion of the Generalized Dirac-Equation of Rayski — Г. Пощик: Об интеграле движения обобщенного уравнения Дирака Райского ..	277
S. L. Malurkar: Solar Flares, Concurrent Cosmic Ray Bursts and Subsequent Geo- magnetic Storms — Ш. Л. Малуркар: О совпадении усиленных космических ливней с солнечными вспышками и о последующих геомагнитных бурях ..	285
P. Gombás und K. Ladányi: Zur Berechnung von Ionisierungsenergien — К. Гомбаш : и К. Ладаный: К расчету ионизационных энергий	301
P. Gombás: Störungsrechnung für das erweiterte statistische Atommodell — К. Гомбаш : Расчет возмущений в расширенной статистической модели атома	305
P. Gombás: Über die Druckabhängigkeit des Dreihimpulses von Atomen — К. Гомбаш : Зависимость момента количества движения от давления	315
P. Gombás: Zur statistischen Theorie komprimierter Atome — К. Гомбаш : К ста- тистической теории сжатых атомов	321
<i>Kurze Mitteilungen — Brief Reports — Краткие сообщения</i>	
S. L. Malurkar: Relation of First Impulses in Horizontal and Vertical Magnetograms at Alibag (Bombay)	359

Letter to the Editor

Bemerkung zu der Arbeit »Über die Wahrscheinlichkeitstheoretische Behandlung der Anodenstromschwankungen von Elektronenröhren«	361
---	-----

INDEX

<i>R. W. Pohl:</i> Zur Elektronenleitung in Kristallen ohne metallische Bindung — <i>P. B. Поль:</i> К электронной проводимости кристаллов с неметаллической связью	3
<i>W. Buckel, R. Hilsch und G. v. Minnigerode:</i> Einfluss der plastischen Deformation bei tiefen Temperaturen auf die Supraleitung des Galliums — <i>В. Буккель, Р. Гильш и Г. Миннигероде:</i> Влияние пластической деформации при низких температурах на сверхпроводимость галлия	5
<i>F. Seitz:</i> On the Relationship between Dislocations and Vacancies — <i>Ф. Сейц:</i> О связи между источниками дислокаций и вакансий	19
<i>A. Szalay:</i> The Role of Humus in the Geochemical Enrichment of U in Coal and other Bioliths — <i>Ш. Салаи:</i> Роль гумуса в процессе геохимического обогащения урания в угле и в других биолитах	25
<i>I. Náray-Szabó:</i> Zusammenhang zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften des Glases I — <i>И. Нарай-Сабо:</i> О связи между структурой и физическими свойствами стекла I	37
<i>A. Bohun:</i> Photostimulierte Elektronenerscheinungen bei verfärbten NaCl-Kristallen — <i>А. Богун:</i> Фотостимулированные электронные явления в окрашенных кристаллах NaCl	65
<i>R. Kaischew:</i> Zur Theorie der Kristallisationsgeschwindigkeit — <i>Р. Каишев:</i> Замечания к теории скорости роста кристалла	75
<i>J. Boros:</i> Einige Bemerkungen zum Gyulai-Hartlyschen Druckeffekt — <i>Й. Борош:</i> Замечания к эффекту давления Дьюлаи—Гартли	83
<i>F. Fáthy and F. Bükovszky:</i> Elementary Method for the Calculation of the Lattice Energies of the NaCl Crystal — <i>Ф. Фати и Ф. Буковски:</i> Элементарный способ вычисления энергии решетки кристалла NaCl	89
<i>F. Bükovszky:</i> Wiederholbare Schritte und Periodizität beim Kristallwachstum — <i>Ф. Буковски:</i> Повторяемые шаги и периодичность при росте кристалла	109
<i>Gy. Zimonyi:</i> On the Mechanism of the Growth of quartz QCrystals — <i>Д. Зимони:</i> Механизм роста кристаллов кварца	119
<i>K. Árkosi und Z. Morlin:</i> Elektronenmikroskopische Untersuchungen an NaCl-Kristallen — <i>К. Аркоши и З. Морлин:</i> Электронно-микроскопическое исследование кристаллов	129
<i>B. Jeszenszky:</i> Beiträge zum Mechanismus des NaCl-Kristallwachstums — <i>Б. Есенски:</i> К механизму роста кристаллов NaCl	147
<i>P. Tomka:</i> Zur Parallelmessung der elektrischen Leitfähigkeit von additiv verfärbten und unverfärbten Alkalihalogendifkristallen — <i>П. Томка:</i> К одновременному измерению электрической проводимости щелочногалогенидных, окрашенных аддитивным способом, и неокрашенных кристаллов	161
<i>Z. Bodó:</i> The Solution of the Boltzmann Equation by Assuming a Constant Relaxation Time — <i>З. Бодо:</i> Решение уравнения Больцмана при предложении постоянного времени релаксации	177

A. Budó, I. Ketskeméty, E. Salkovits und L. Gargya: Über die Bestimmung des wahren Polarisationsgrades des Fluoreszenzlichtes von Lösungen — А. Будо, И. Кечкемети, Э. Шалькович и Л. Гардья: Определение действительной степени поляризации света флюоресценции растворов	181
E. Bujdosó, L. Medveczky and A. Szalay: Investigation of the Uranium Content of Coal Ashes with Nuclear Emulsion — Э. Буйдошо, Л. Медвецки и А. Салаи: Иссле- дование содержания урана в золах углей	195
L. Gombay, J. Gyulai und J. Láng: Über die Bestimmung der Konzentration und der Beweglichkeit der Ladungsträger in gemischten Halbleitern — Л. Гомбай, Й. Дьюлаи и Й. Ланг: Об определении концентрации и подвижности носителей зарядов в полупроводниках смешанного типа	203
L. Medveczky und A. Polster: Eine neue kernphysikalische Emulsion Forte P/22 (Her- stellung und Eigenschaften) — Л. Медвецки и А. Полстер: Новая ядерная эмulsия Фортэ Р/22	211
E. Nagy: On the Thermal Turnover of Germanium Rectifiers — Э. Надь: О терми- ческом изломе характеристики германиевых выпрямителей	231
E. Nagy and J. Weiszburg: Electrical Properties of Electroluminescent SiC Crystals — Э. Надь и Й. Вейсбург: Об электрических свойствах электролюминесцен- тного кристалла SiC	235
E. F. Pócsa: Eine einfache Methode zur Bestimmung des Auflösungsvermögens von Photoschichten — Й. Почка: Простой метод для определения разрешающей способности слое фотоемульсии	241
K. Sasvári: On the Construction of the Lattice of Ionic Crystals from the View-point of Close Packing — К. Шашвари: Построение структуры ионных кристаллов на основе плотнейшей упаковки	245
I. Tarján und Gy. Turchányi: Zu Kusnezows »gegenseitigem Schleifverfahren« — И. Тарьян и Д. Турчани: К методу взаимного шлифования Кузнецова	261
J. D. Bernal: The Importance of Symmetry in the Solids and Liquids — Й. Д. Бернал : О значении симметрии в теории твердых и жидких тел	269
G. Pócsik: On the Integrals of Motion of the Generalized Dirac-Equation of Rayski — Г. Почек: Об интегrale движения обобщенного уравнения Дирака Райского	277
S. L. Malurkar; Solar Flares, Concurrent Cosmic Ray Bursts and Subsequent Geo- magnetic Storms — Ш. Л. Малуркар: О совпадении усиленных космических ливней с солнечными вспышками и о последующих геомагнитных бурях	285
P. Gombás und K. Ladányi: Zur Berechnung von Ionisierungsenergien — К. Гомбаш : и К. Ладаньи: К расчету ионизационных энергий	301
P. Gombás: Störungsrechnung für das erweiterte statistische Atommodell — К. Гомбаш : Расчет возмущений в расширенной статистической модели атома	305
P. Gombás: Über die Druckabhängigkeit des Drehimpulses von Atomen — К. Гомбаш : Зависимость момента количества движения от давления	315
P. Gombás: Zur statistischen Theorie komprimierter Atome — К. Гомбаш : К ста- тистической теории сжатых атомов	321
<i>Kurze Mitteilungen — Brief Reports — Краткие сообщения</i>	
S. L. Malurkar: Relation of First Impulses in Horizontal and Vertical Magnetograms at Alibag (Bombay)	359

Letter to the Editor

Bemerkung zu der Arbeit »Über die Wahrscheinlichkeitstheoretische Behandlung der Anodenstromschwankungen von Elektronenröhren«	361
---	-----

<i>Buchbesprechung — Book Review — Обзор книг</i>	363
<i>Th. Neugebauer: Zu dem Problem des Hubbleeffektes — Ф. Найгебауэр: К проблеме эфекта Габла</i>	365
<i>D. Kisdi: Die Bestimmung der Eigenschwingungen der Atomkerne auf Grund der statistischen Kerntheorie — Д. Кисди: Определение собственных колебаний атомных ядер на основе статистической модели ядра</i>	387
<i>J. I. Horváth: Eine Axiomatisierung der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes — И. Й. Хорват: Аксиоматизация Максвелловской теории электромагнитного поля</i>	399
<i>I. Fényes: Über das Prinzip von Le Chatelier und Braun — И. Феньеш: О принципе Ле-Шателье—Брауна</i>	419
<i>I. Kovács und O. Scari: Intensitätsverteilung in einer besonderen Interkombinationsbande — И. Ковач и О. Скари: Распределение интенсивностей в одной редкой интеркомбинационной молекулярной полосе</i>	425
<i>Kurze Mitteilungen — Brief Reports — Краткие сообщения</i>	
<i>P. Hedvig; Ferromagnetic Resonance Absorption in Permenorm at 1,64 cm Wavelength</i>	437
<i>Letter to the Editor</i>	
<i>I. Lovas; Annihilation of Polarized Positrons in Ferromagnetic Materials</i>	441
<i>P. Surányi; On the Decay of Positive K-Mesons.....</i>	447
<i>Buchbesprechung — Book Review — Обзор книг</i>	451

<i>Buchbesprechung — Book Review — Обзор книг</i>	363
<i>Th. Neugebauer:</i> Zu dem Problem des Hubbleeffektes — <i>Ф. Найгебауэр:</i> К проблеме эффеクта Габла	365
<i>D. Kisdi:</i> Die Bestimmung der Eigenschwingungen der Atomkerne auf Grund der statistischen Kerntheorie — <i>Д. Кишиди:</i> Определение собственных колебаний атомных ядер на основе статистической модели ядра	387
<i>J. I. Horváth:</i> Eine Axiomatisierung der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes — <i>И. Й. Хорват:</i> Аксиоматизация Максвелловской теории электромагнитного поля	399
<i>I. Fényes:</i> Über das Prinzip von Le Chatelier und Braun — <i>И. Феньеш:</i> О принципе Ле-Шателье—Брауна	419
<i>I. Kovács und O. Scari:</i> Intensitätsverteilung in einer besonderen Interkombinationsbande — <i>И. Ковач и О. Скари:</i> Распределение интенсивностей в одной редкой интеркомбинационной молекулярной полосе	425
<i>Kurze Mitteilungen — Brief Reports — Краткие сообщения</i>	
<i>P. Hedvig:</i> Ferromagnetic Resonance Absorption in Permenorm at 1,64 cm Wavelength	437
<i>Letter to the Editor</i>	
<i>I. Lovas:</i> Annihilation of Polarized Positrons in Ferromagnetic Materials	441
<i>P. Surányi:</i> On the Decay of Positive K-Mesons.....	447
<i>Buchbesprechung — Book Review — Обзор книг</i>	451

